

物理化学

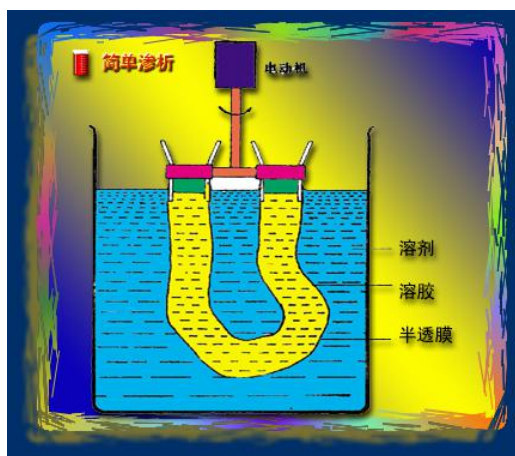
第十四章

胶体分散系统
和大分子溶液

第十四章 溶液

胶体分散体系和大分子

胶体分散体系



和

$$[P^{z-}] = C_2$$

$$[Na^+]_{\text{左}} = zC_2 + X$$

$$[Cl^-]_{\text{左}} = X$$

$$[Na^+]_{\text{右}} = C_1 - X$$

$$[Cl^-]_{\text{右}} = C_1 - X$$

大分子溶液

14.3 溶胶的电学性质

1. 电泳
2. 双电层和动电电势
3. 电渗
4. 流动电势
5. 沉降电势

14.3 溶胶的电学性质

胶粒带电的原因

(1) 吸附

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。

14.3 溶胶的电学性质

(2) 同晶置换

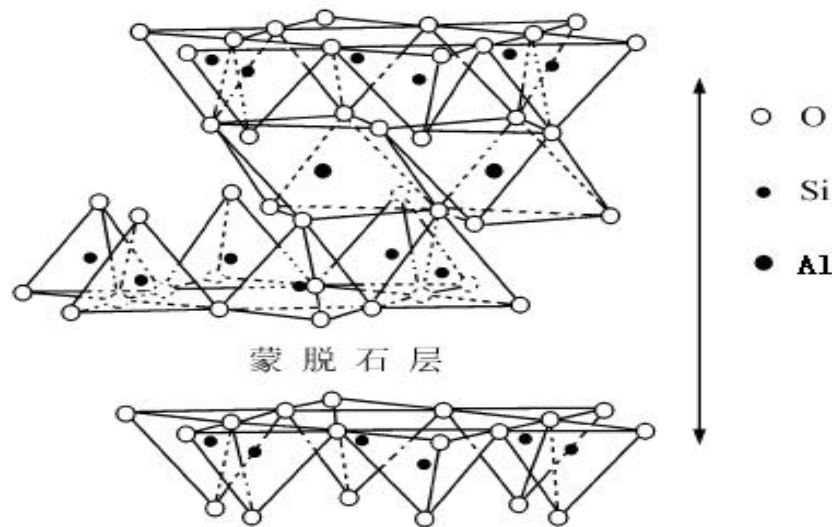


图 1 蒙脱石的层状结构图

Fig. 1 Structure of montmorillonite

如黏土和分子筛等由硅氧四面体和铝氧四面体组成，当 Al^{3+} 离子被两价离子同晶置换后，黏土和分子筛等微粒将带负电。

由 H^+ ， Na^+ 等离子来平衡电荷，当在介质中扩散时，黏土和分子筛等微粒就带负电。

14.3 溶胶的电学性质

(3) 胶粒的电离

例如蛋白质分子，有许多羧基和氨基，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。当介质的PH值大于其等电点，蛋白质荷负电，当介质PH值小于其等电点时，蛋白质荷正电。

肥皂属于缔合胶体，在水溶液中由许多可电离的小分子 RCOONa 缔合而成，由于 RCOONa 可电离，所以质点表面可以荷电

13.3 溶胶的电学性质

电动现象分两类

(1) 因电而动

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。

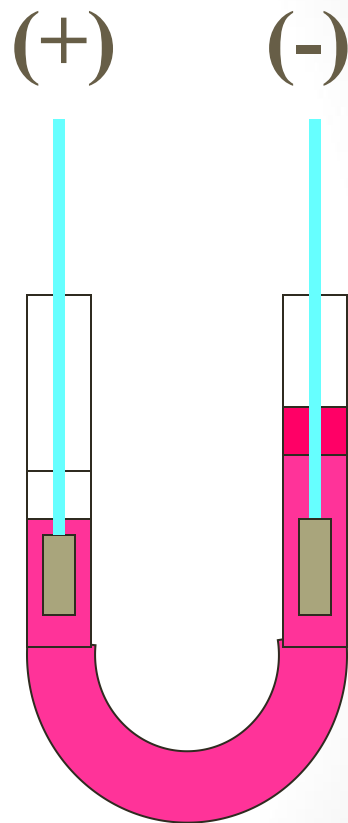
(2) 因动而产生电

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。

电泳(electrophoresis)

在外加电场作用下，荷电的胶粒与分散介质间会发生相对运动，胶体粒子在分散介质中向正极或负极移动的现象称为**电泳**

研究电泳的方法有多种，纸上电泳、凝胶电泳、板上电泳、显微电泳等

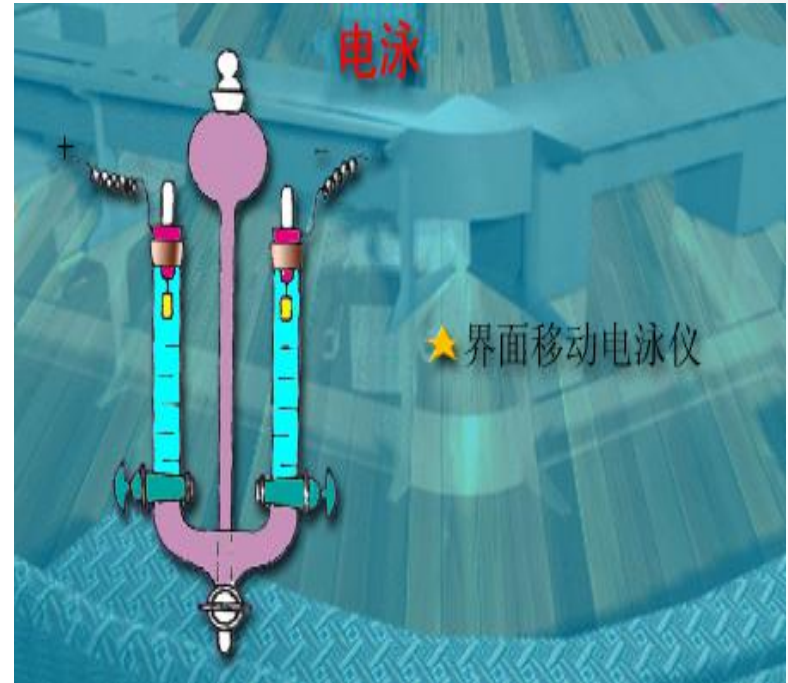


14.3.1 电泳

电泳现象与实验

首先在漏斗中装上待测溶胶，使溶胶进入U型管达左、右两活塞，使两臂液面等高

在溶胶上部的管中缓慢加入导电液。导电液要求与溶胶的电导十分相似。



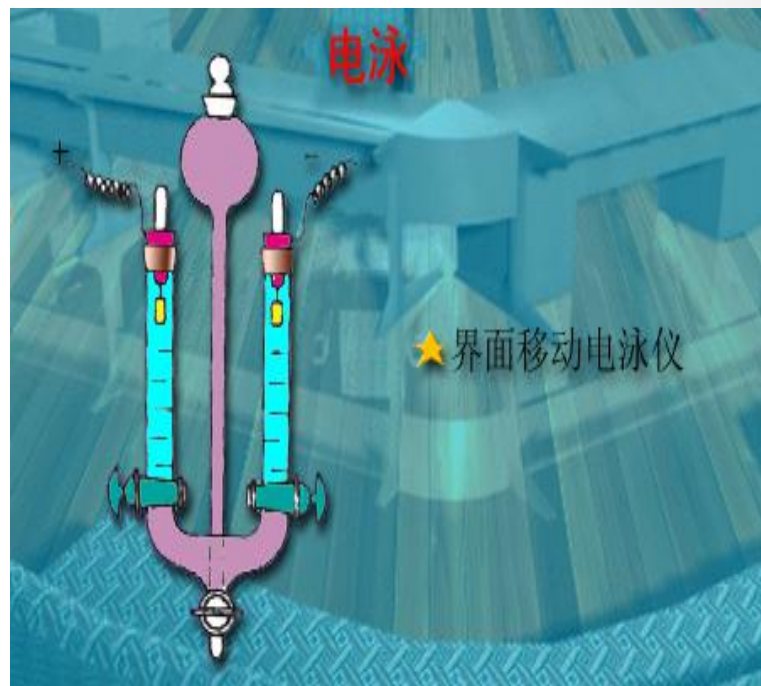
界面移动电泳仪

14.3.1 电泳

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。

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。



$$U = \frac{\xi \varepsilon \bar{E}}{6 \eta \pi} \quad (\text{球型粒子})$$

14.3.1 电泳

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：
- (1) 带电粒子的大小、形状；
 - (2) 粒子表面电荷的数目；
 - (3) 介质中电解质的种类、离子强度，pH值和粘度；
 - (4) 电泳的温度和外加电压等。

电泳现象可证明胶粒是带电的，并显示胶粒带电的性质；若在溶胶中加入电解质，电泳速度会随着电解质浓度的增加减低以至变成零。外加电解质还能够改变胶粒带电符号

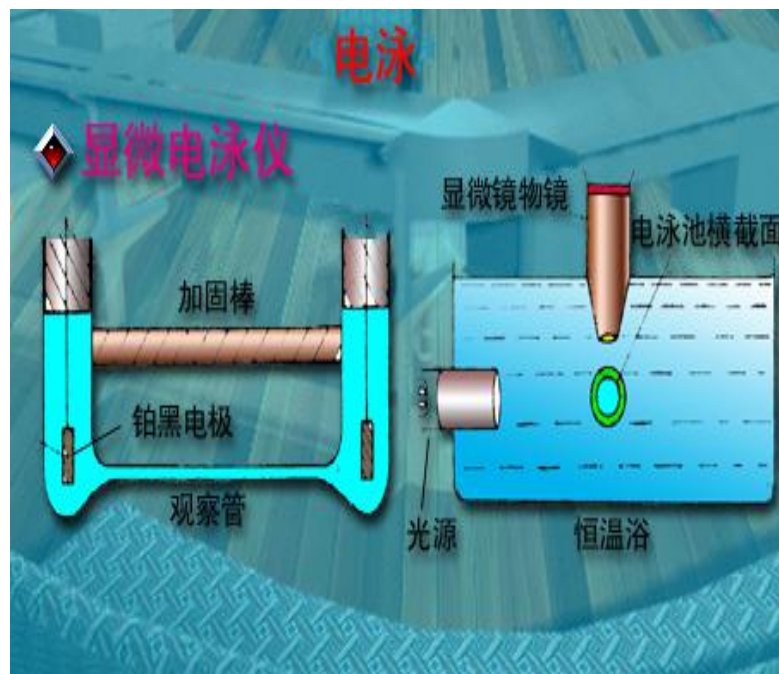
14.3.1 电泳

显微电泳仪

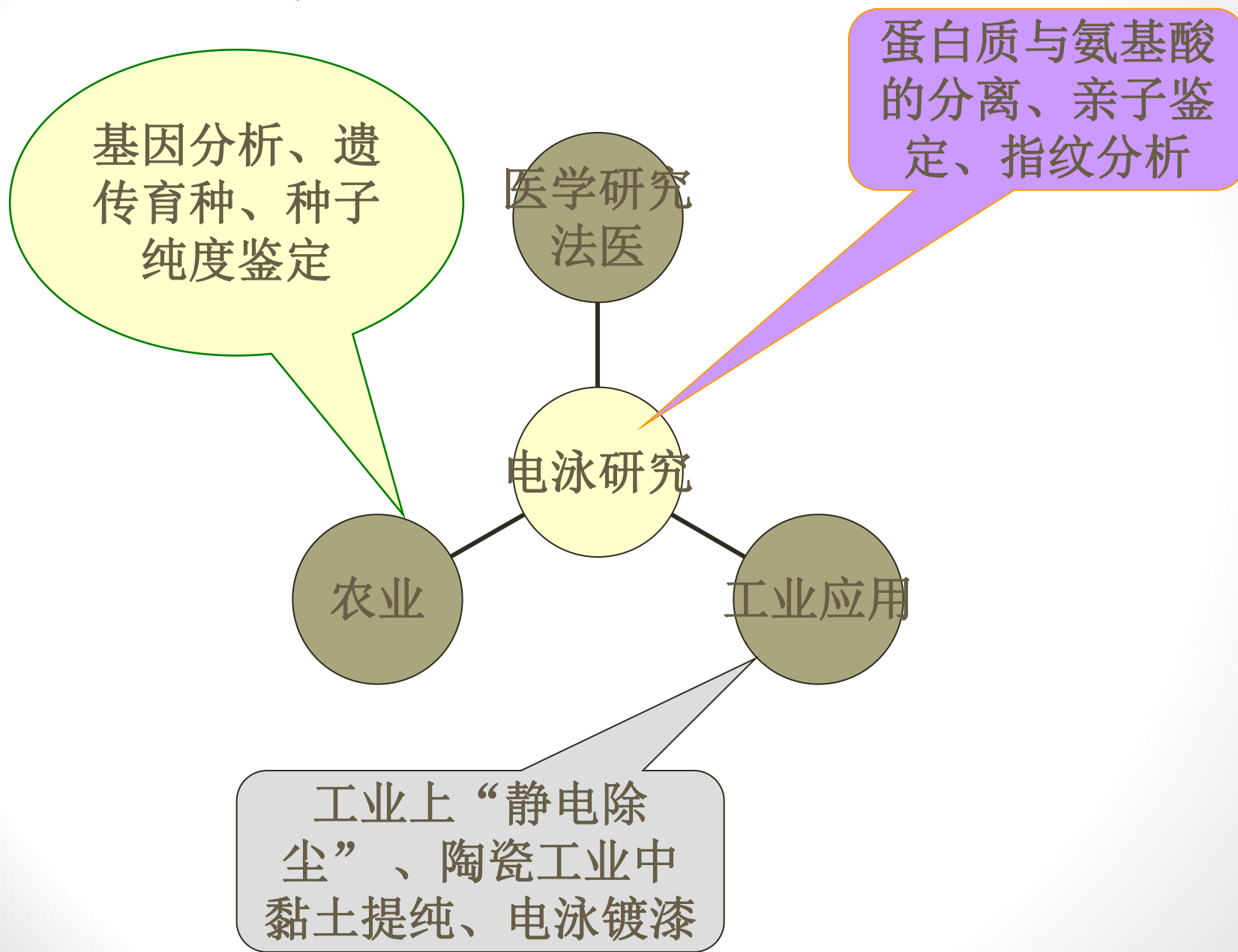
该方法简单、快速，胶体用量少，可以在胶粒所处的环境中直接观察和测定电泳速度和电动电位。

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。

但只能测定显微镜可分辨的胶粒，一般在200 nm以上。



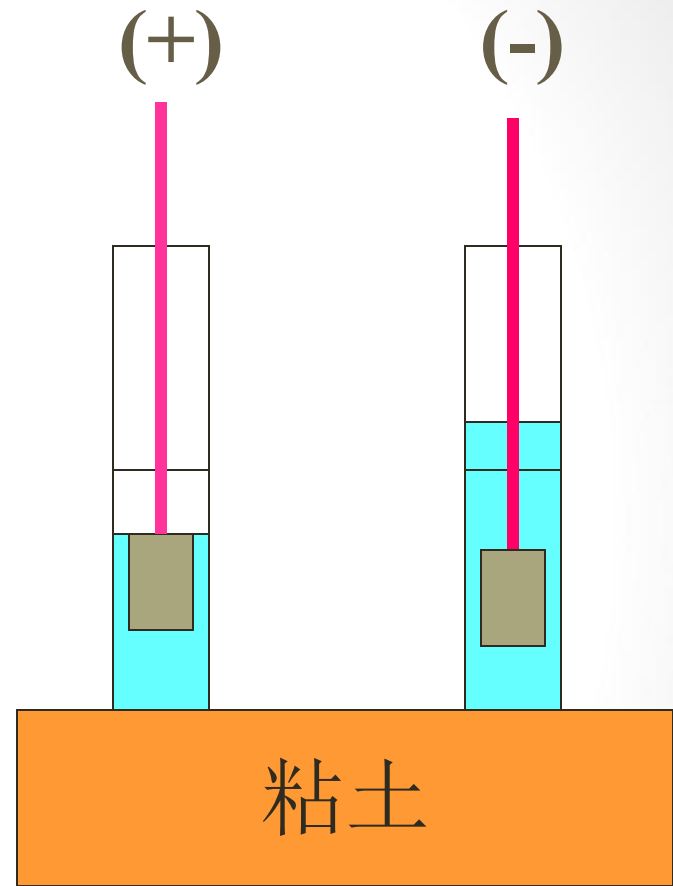
电泳研究范例



14.3.2 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。



1809年 Рейсс电动胶体电动性质实验

14.3.2 电渗

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

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，
通电时介质向阴极移动；

反之，多孔膜吸附阳离子，带负电的介质向
阳极移动。

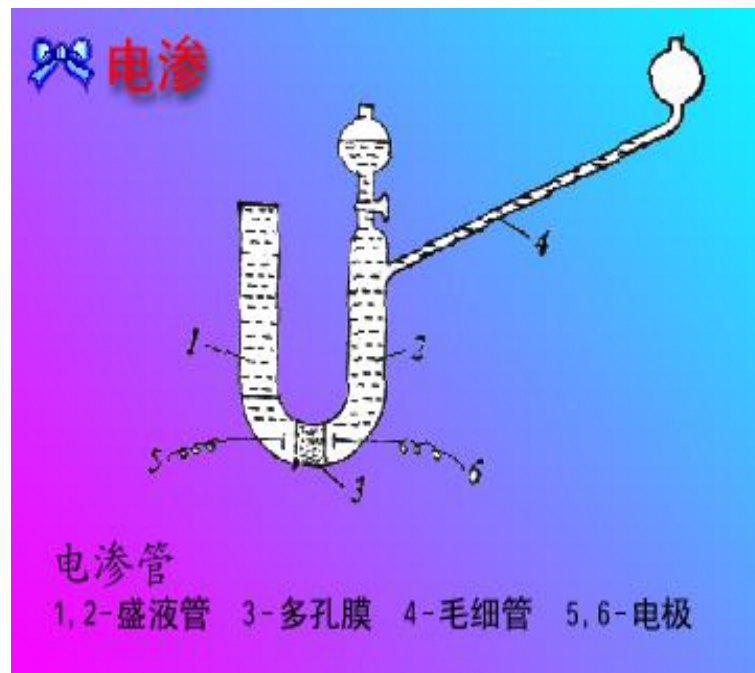


电渗实验

在U型管1, 2中盛电解质溶液

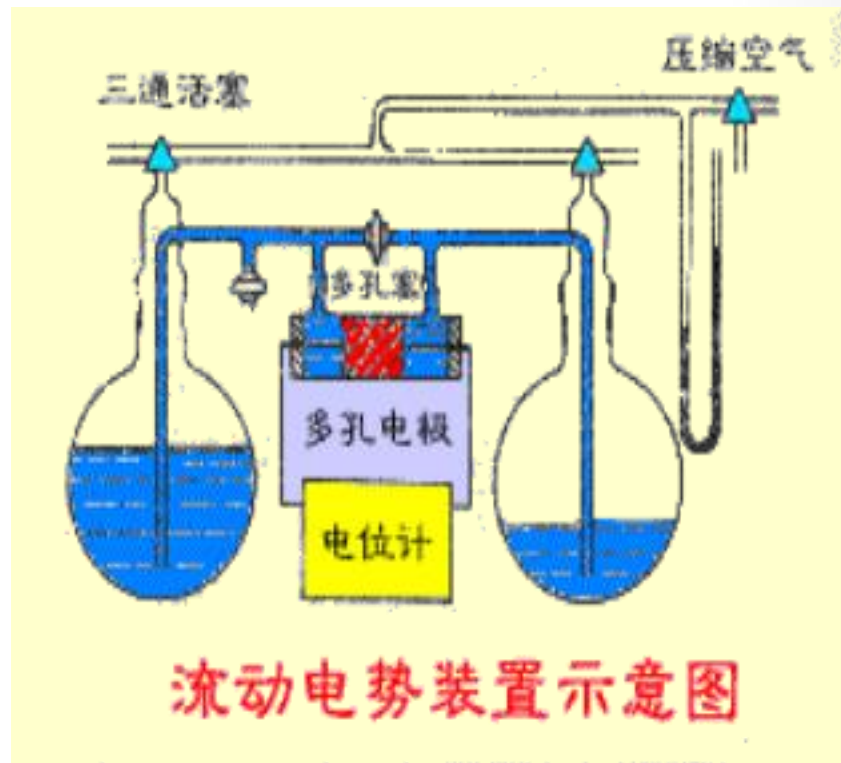
将电极5, 6接通直流电

从有刻度的毛细管 4 中，准确地读出液面的变化。



14.3.3 流动电势

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。

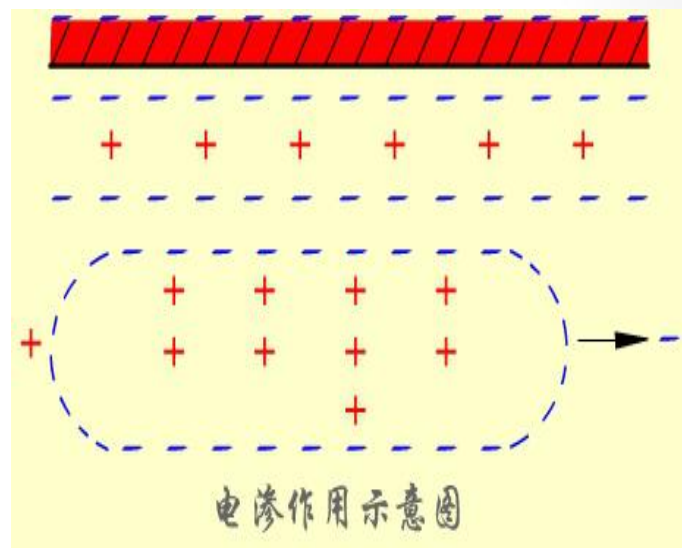


这种因流动而产生的电势称为流动电势。

14.3.3 流动电势

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。

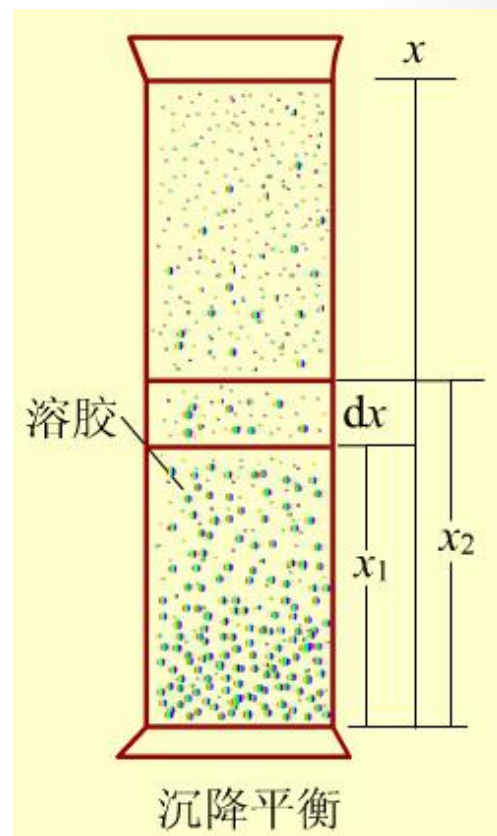


在用泵输送原油或易燃化工原料时，要使管道接地或加入油溶性电解质，增加介质电导，防止流动电势可能引发的事故。

14.3.4 沉降电势

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。



14.3.5 双电层和动电电势

扩散双电层模型

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。

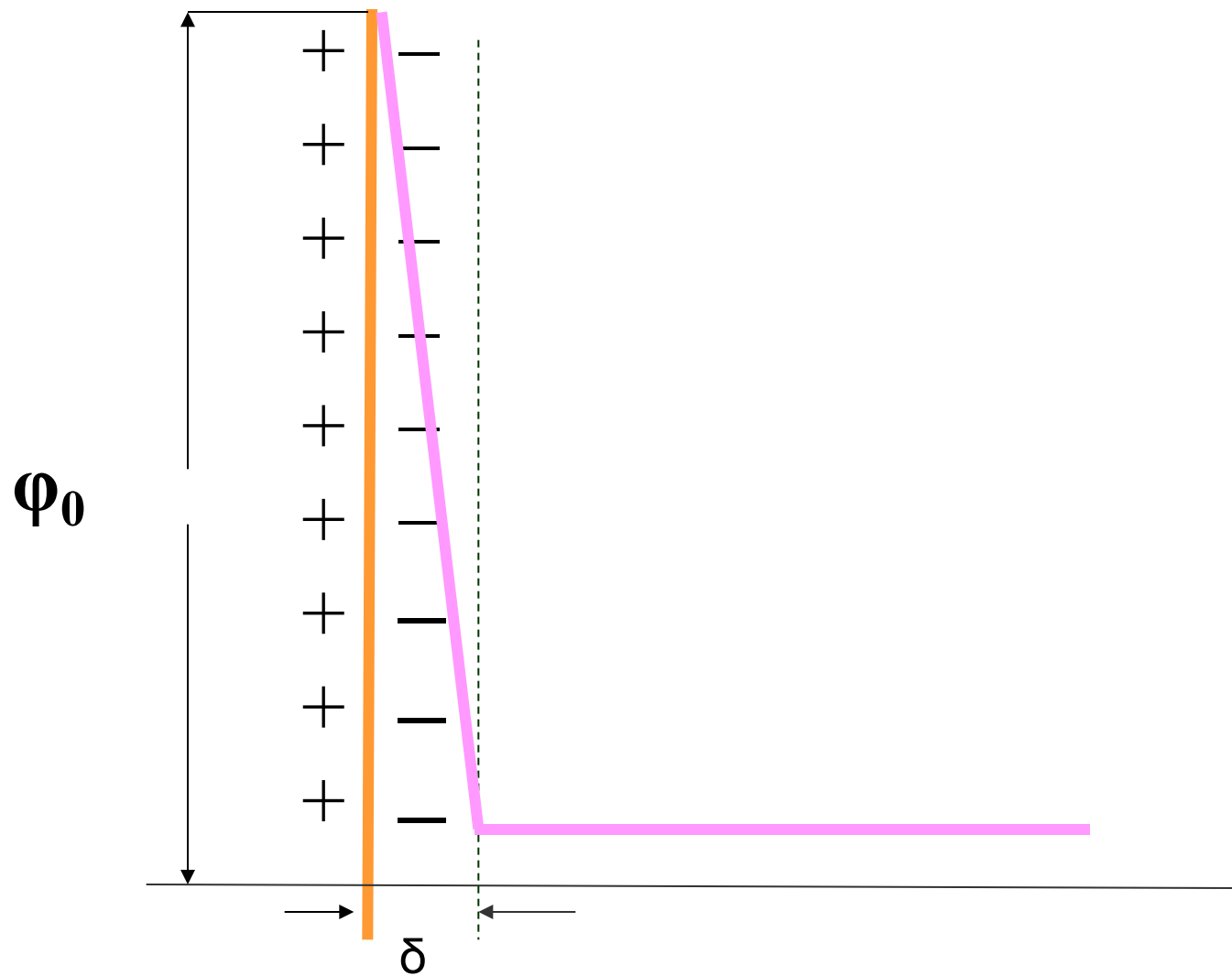
★1879年Helmholz提出的**平行板电容器模型**

★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**；

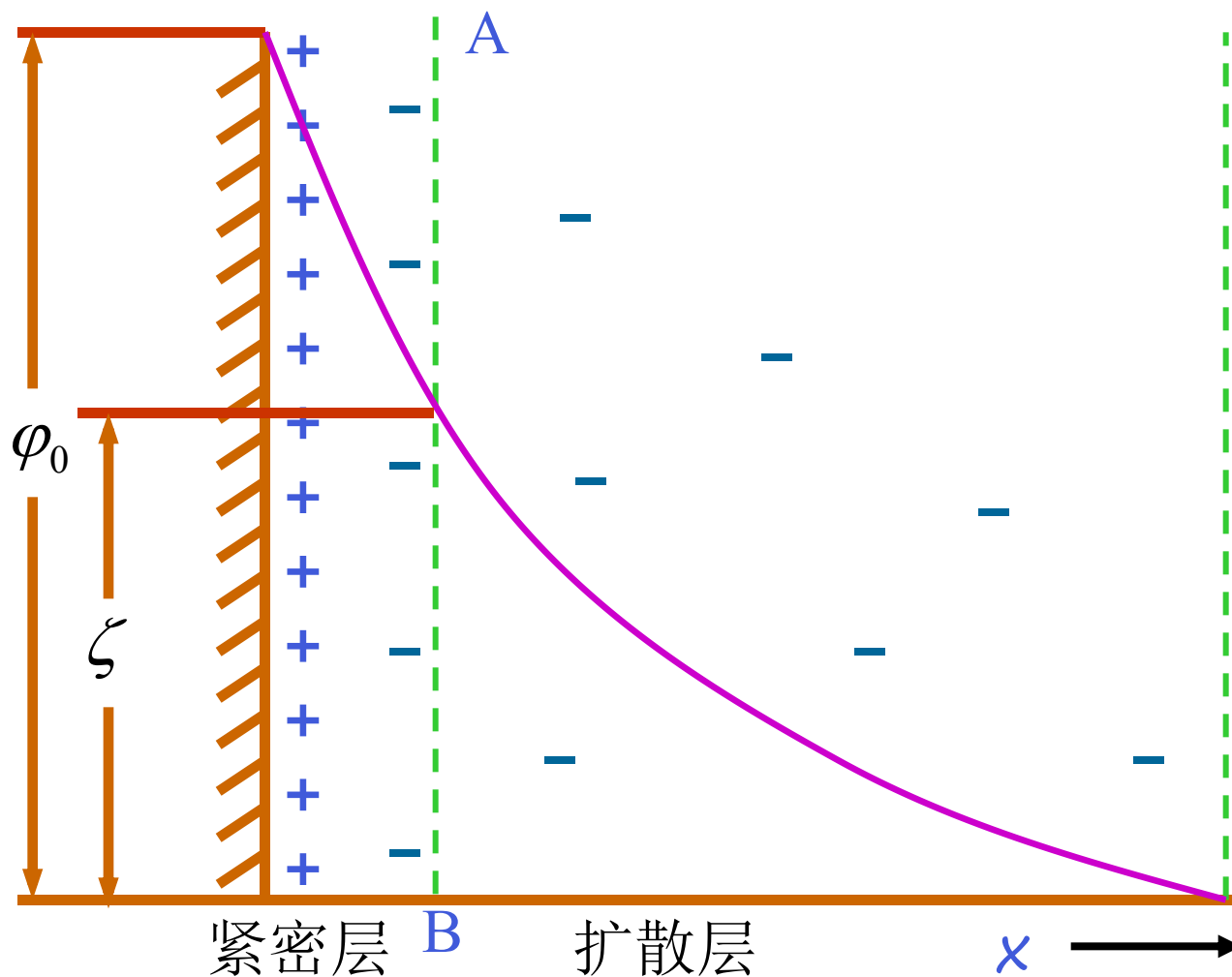
★1924年斯特恩模型（**STERN双电层模型**）

胶粒的双电层结构

Helmholtz 平板电容器理论



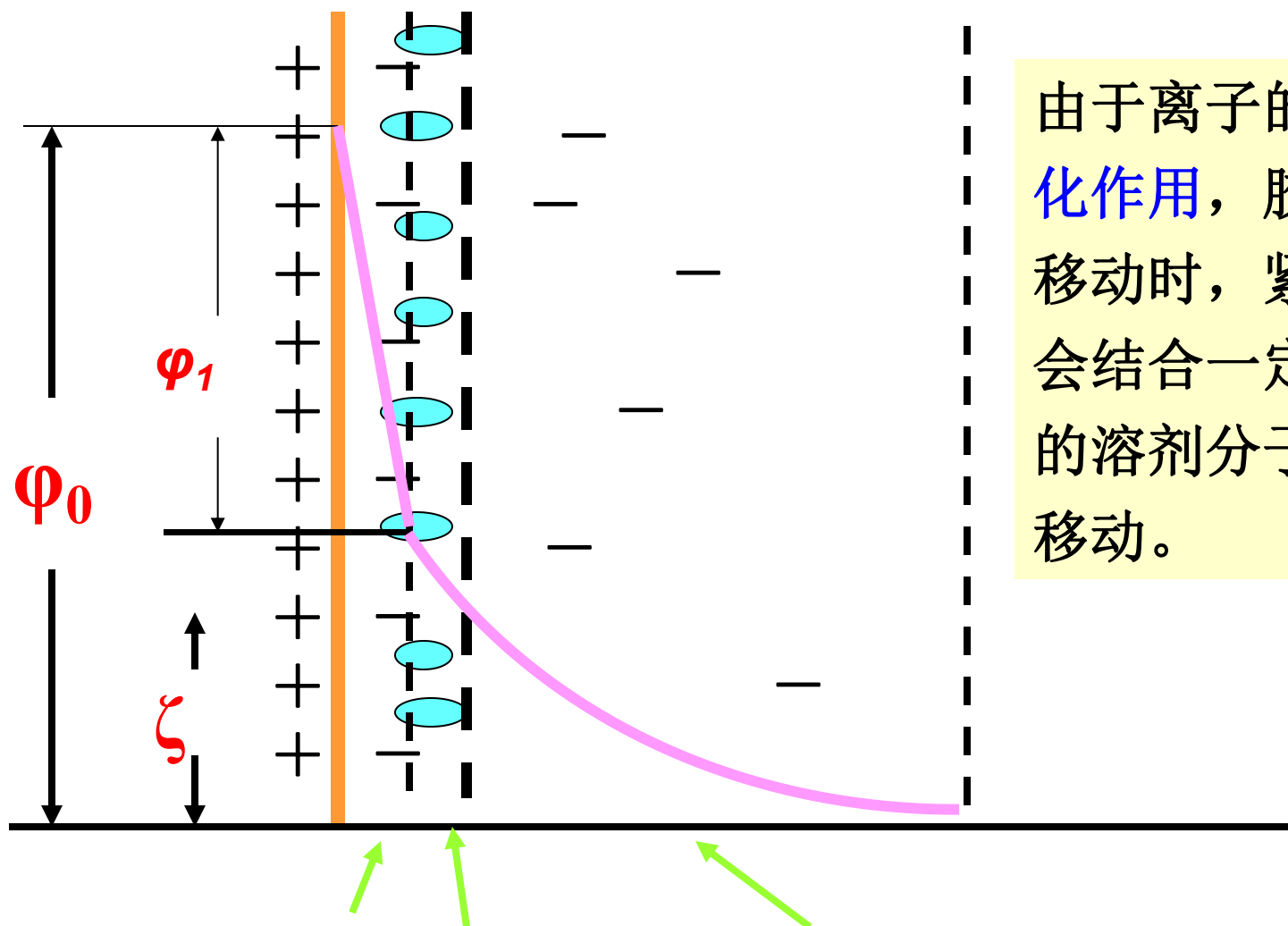
Gouy—Chapman 扩散双电层模型



Stern扩散双电层模型

紧密层（Stern层）

滑移界面（Stern面）



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。

反号离子

溶剂分子

扩散层

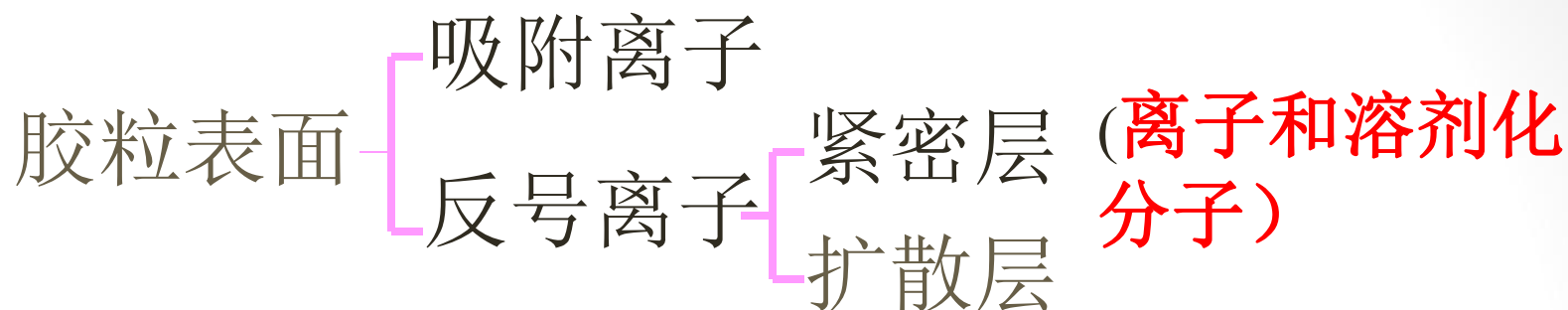
关于三个双电层模型

平板电容器模型：由于离子的热运动, 双电层模型不可能形成平板电容器模型; 并且Helmholz模型不能解释为什么随着电解质浓度的变化, 胶粒表面所带电荷和电性变化发生

扩散双电层模型：考虑静电吸引作用和热运动, 将双电层分为紧密层和吸附层两部分. 因此当在电场作用下, 固-液之间发生电动现象时, 是紧密吸附层与扩散吸附层之间发生相对运动. **移动**的切动面与处于液体内部的电位差称为**电动电势**. 由于扩散层的存在, 随着电解质浓度的增加\或电解质价型的增加, 扩散层厚度减少, 电动电位下降. 解释了为什么随着电解质浓度的增加胶粒表面所带电荷减少.

斯特恩双电层模型：考虑溶剂化效应, 因此溶胶中的独立运动单位是胶粒, 胶粒是由固相连同溶剂化层所构成, 包括反号离子和溶剂化分子. 在外电场作用下, 胶粒与扩散层中的其余异电性导电离子彼此向相反方向移动, 发生电泳作用. 胶粒与扩散层中的其余异电性导电离子之间的电位降即为电动电位.

扩散双电层模型



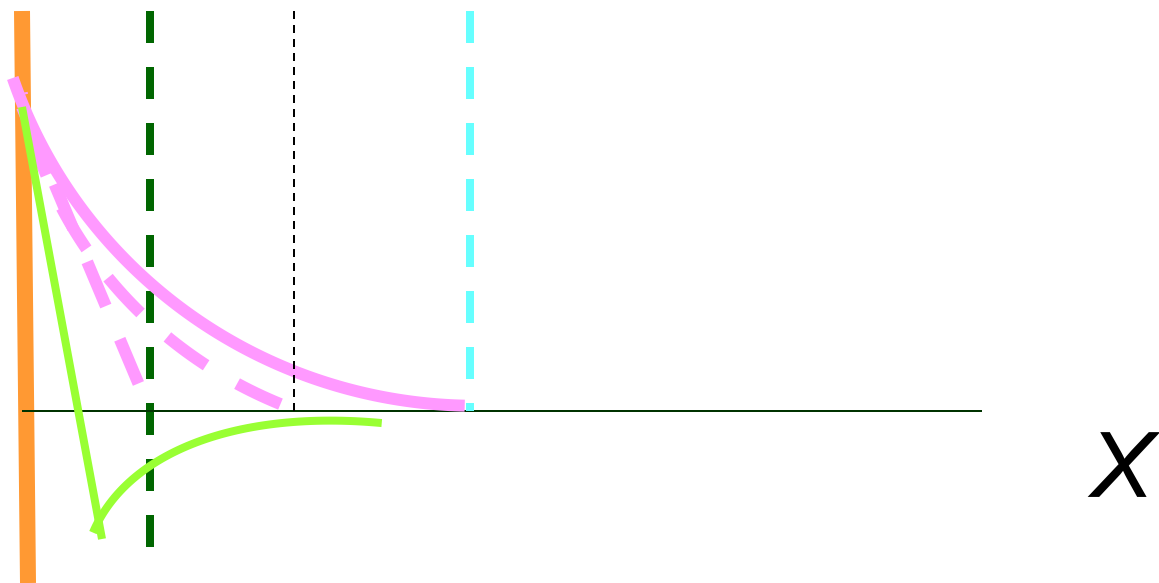
ζ 电势： 胶粒表面滑移界面处的电势。

胶粒表面热力学电势 φ_0 和电动电势（ ζ 电势）的区别：

- ① 发生在不同的部位；
- ② 大小不同，一般情况下 ζ 电势只是热力学电势的一部分，其绝对值小于 φ_0 。

胶粒表面热力学电势 ϕ_0 和电动电势（ ζ 电势）的区别：

③ ϕ_0 只取决于被吸附的离子和溶胶中的反号离子的活度， ζ 电势的值还与溶胶中外加电解质有关。当溶胶中有外加电解质存在时，可使紧密层中反粒子浓度增加，扩散层变薄， ζ 电势的绝对值减小，甚至变为零或相反的值。

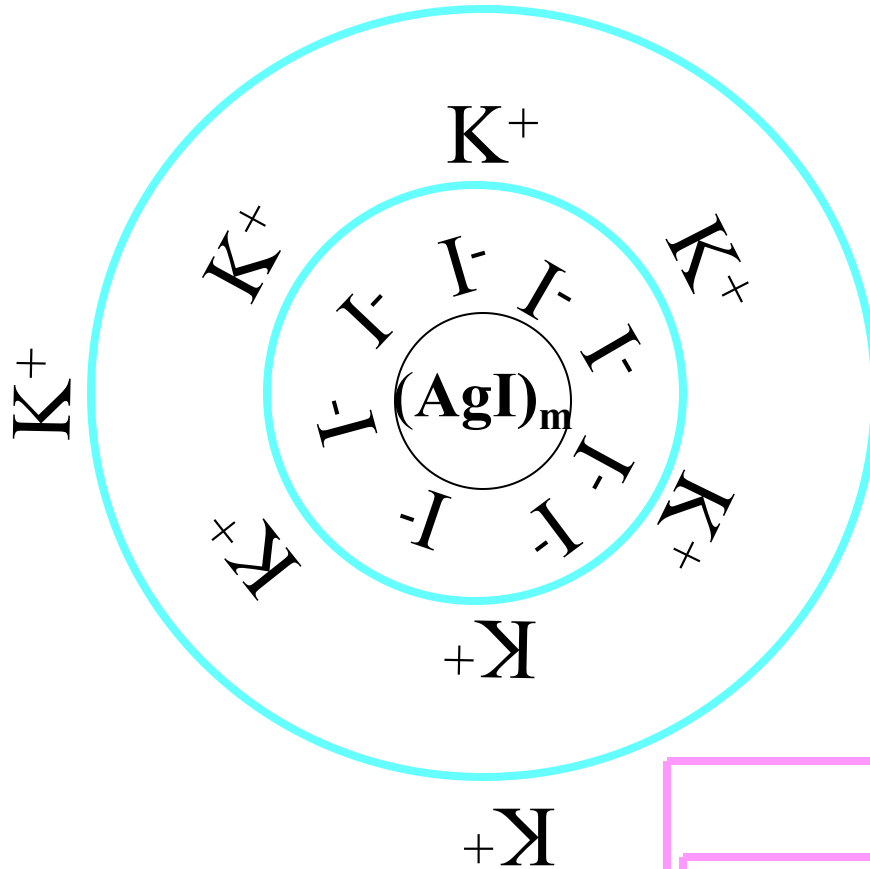


溶胶的胶团结构



胶粒 = 胶核 + 被吸附离子
+ 紧密层反离子

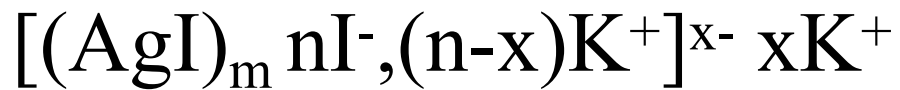
胶团 = 胶粒 + 扩散层反离子



胶团

胶粒

胶核



紧密层

扩散层

14.4 溶胶的稳定性和聚沉作用

1. 溶胶的稳定性
2. 电解质对溶胶稳定性的影响
3. 影响溶胶稳定性的其他因素

14.4.1 溶胶的稳定性

1. 溶胶的性质

溶胶为非均相体系，由于巨大的表面能的存在，粒子间有相互聚结以降低表面能的趋势——**聚结的不稳定性**（热力学不稳定体系）

溶胶粒子小（1-100nm），Brown运动激烈，在重力场中不易沉降——溶胶具有**动力稳定性**。

但是，如果Brown运动太激烈，增加了粒子互碰的机会，一旦粒子合并变大，在重力场中就会沉降。

稳定的溶胶应该具备聚结稳定性和动力稳定性

14.4.1 溶胶的稳定性

2.溶胶的稳定性与粒子间的相互作用

胶粒都是带电的，溶胶的稳定性与促使其相互聚结的粒子间相互吸引的能量以及阻碍其聚结的相互排斥的能量有关。

胶粒之间有相互吸引的能量 V_a

——分子之间的范德华引力

胶粒之间有相互排斥的能量 V_r

——起源于胶粒表面的双电层结构

胶粒之间总的作用能为 $V_a + V_r$

——共同影响胶粒稳定性

14.4.1

溶胶的稳定性

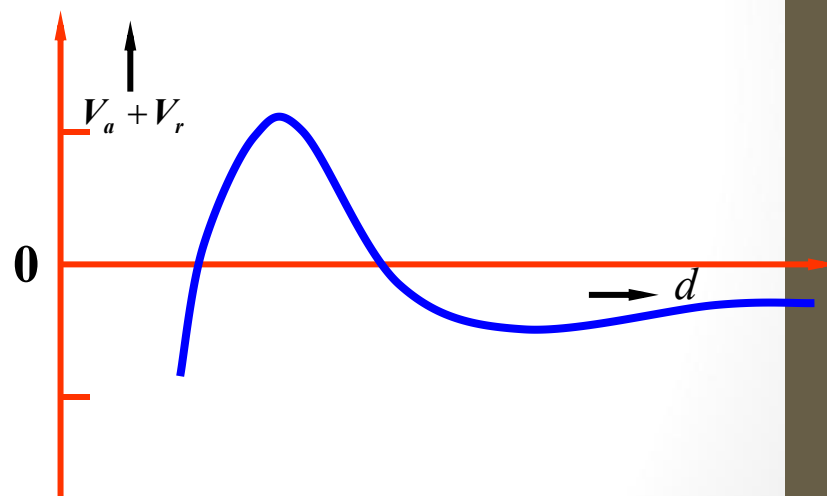
当粒子相距较大时，主要为吸力，总势能为负值

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

☞ 电位越大，这个势垒就越高

要使粒子聚结必须克服这个势垒。

这就是加少量电解质作稳定剂的原因



粒子间相互作用能与其距离的关系曲线

14.4.2影响胶粒聚沉作用的一些因素

- 溶胶的浓度
- 溶胶的温度
- 外加作用力
- 溶胶体系的相互作用
- 电解质的作用

14.4.2影响胶粒聚沉作用的一些因素

物理因素对溶胶稳定性的影响

浓度的影响

浓度增加，粒子碰撞机会增多，使胶粒易于凝聚，稳定性下降

温度的影响

温度升高，粒子碰撞机会增多，碰撞强度增加，稳定性下降

外加作用力影响

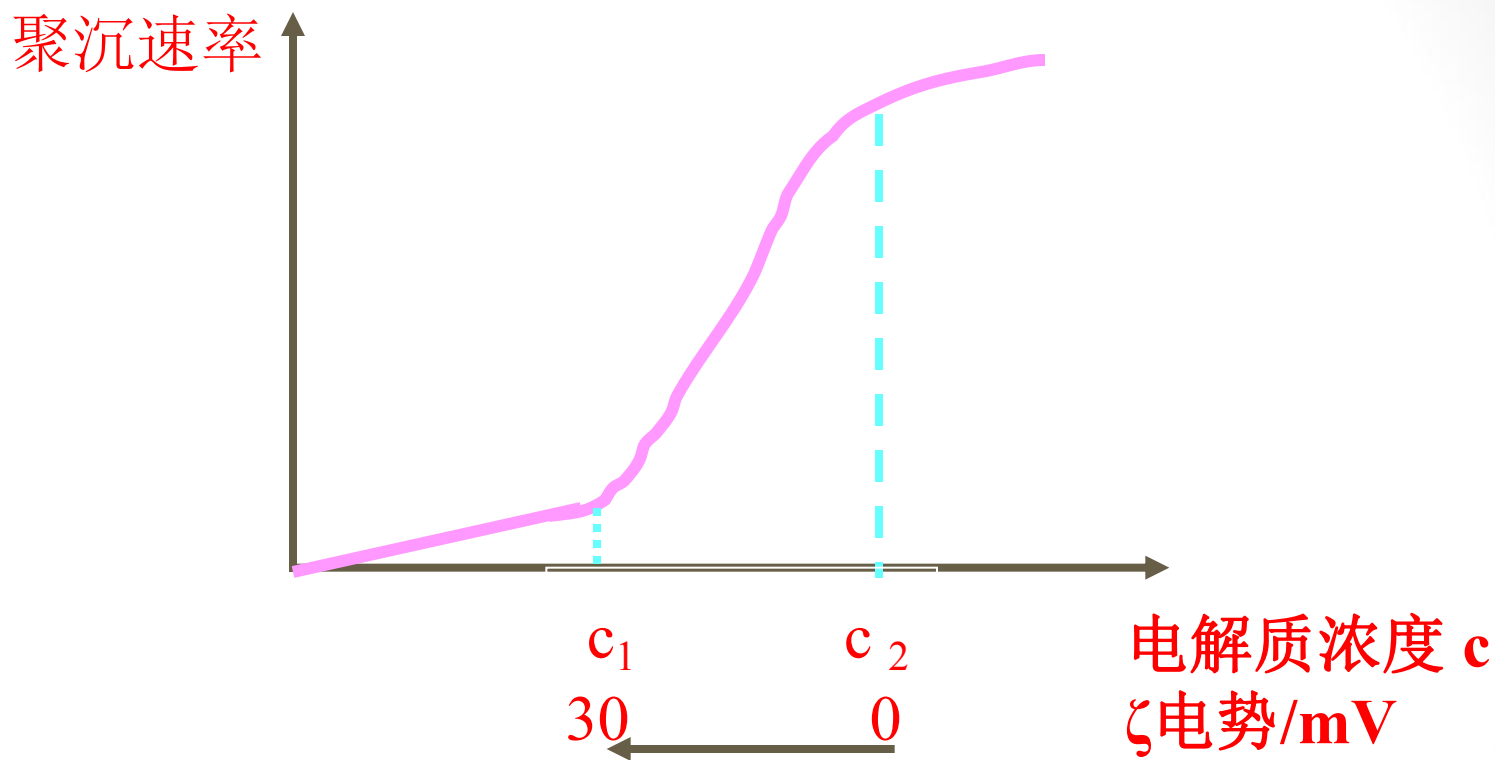
将溶胶放入高速离心机，由于胶粒与介质的密度不同，离心力不同而分离。

电解质对溶胶稳定性的影响

在溶胶中加入少量电解质，可以使胶粒吸附的离子增加， ζ 电势提高，增加溶胶的稳定性，称为**稳定剂**。

但当电解质的浓度足够大，部分反粒子进入紧密层，而使 ζ 电势降低，扩散层变薄，胶粒之间静电斥力减小而导致聚沉，则称为**聚沉剂**。

① 聚沉值和聚沉能力



聚沉值：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。

聚沉能力：聚沉值的倒数。

电解质的聚沉值越小，聚沉能力越大，则聚沉能力越强。

不同电解质的聚沉值(mmol/dm^3)

负溶胶(As_2S_3)

LiCl	58.4
NaCl	51
KCl	50
$1/2 \text{K}_2\text{SO}_4$	65
HCl	31
CaCl₂	0.65
BaCl₂	0.69
MgSO₄	0.80
$1/2\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3$	0.096
AlCl₃	0.093

正溶胶(Al_2O_3)

NaCl	43.5
KCl	46
KNO ₃	60
K₂SO₄	0.30
K₂Cr₂O₇	0.63
K₂C₂O₄	0.69
K₃[Fe(CN)₆]	0.08

② 影响电解质聚沉能力的因素：

(a) 主要取决于与胶粒所带电荷相反的离子（反离子）所带的电荷数（即价数）。反离子的价数越高，聚沉能力越强。

舒尔茨-哈代规则---Schulze-Hardy rule

电解质的聚沉值与胶粒的异电性离子的价数的6次方成反比

$$c_j^{(1)} : c_j^{(2)} : c_j^{(3)} = (1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6$$

$C_j^{(i)}$: i 价电解质的聚沉值

② 影响电解质聚沉能力的因素：

(b) 价数相同的反离子水合半径越小，聚沉能力越强。

例如，对一价阳离子，按聚沉能力排列：



对一价阴离子： $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

同价离子聚沉能力次序 ----- 感胶离子序

(c) 高价同号离子或有机离子，由于强烈的范德华引力作用而在胶粒表面吸附，从而改变胶粒的表面电性，降低反离子聚沉能力。对溶胶有稳定作用。

反离子相同时，电解质中同电性离子价数越高，电解质的聚沉能力越低。

利用电解质使胶体聚沉的范例

- 豆浆中加入卤水（或石膏）为什么形成豆腐？

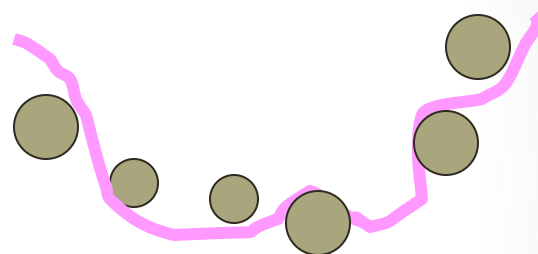
豆浆是荷负电的大豆蛋白胶体，卤水中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na 等离子，能使荷负电的胶体聚沉。

- 江河出口处为什么形成三角洲？

江海接界处，常有清水和混水的分界面，这是海水中的盐类对江河中荷负电荷的土壤胶体聚沉的结果，而小岛和沙洲的形成正是土壤胶体聚沉后的产物。

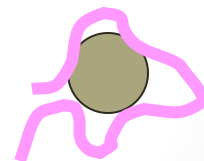
高分子化合物的作用

在溶胶中加入少量高分子化合物可使溶胶聚沉，称为**敏化作用**（絮凝作用）。因为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



敏化作用

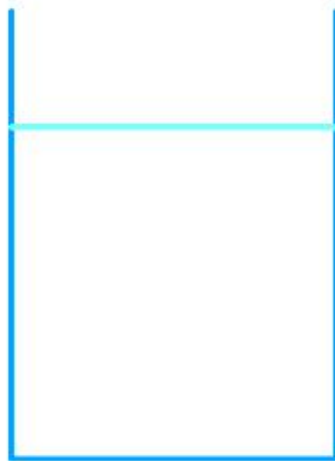
在溶胶中加入足够多的高分子化合物，则会阻止溶胶的聚沉，称为**空间保护作用**。



空间保护作用

高分子化合物的作用

敏化和保护作用



SiO₂溶胶

加少量明胶液



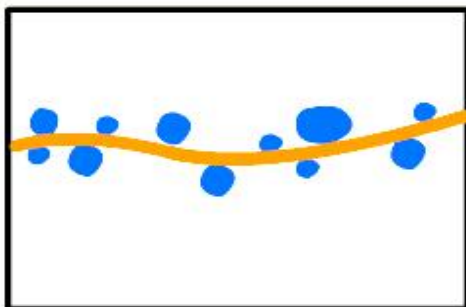
沉淀

加大量明胶液

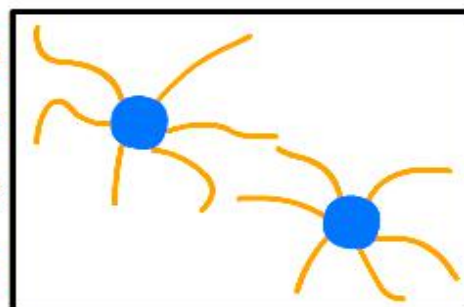


SiO₂溶胶

敏化作用



保护作用



高分子化合物保护溶胶能力的度量 —金值

金值 (gold number)

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 10 cm^3 0.006%的金溶胶，在加入 1 cm^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。

溶胶的相互聚沉作用

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相反电荷的量相等时，才会完全聚沉，否则会不完全聚沉，甚至不聚沉。

在污水处理或自来水厂使水净化时，常要加净化剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，水解形成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶带正电，而天然的泥砂粒子带负电，由于正负溶胶相互作用使水澄清

有机化合物离子的影响

有机化合物的离子都具有**强吸附能力**，所以有**很强的聚沉能力**。

用葡萄糖酸内脂可以使天然豆浆凝聚，制成内脂豆腐

- (1) **南豆腐**：也叫嫩豆腐，指用石膏（硫酸钙）作凝固剂制成的豆腐。质地细嫩，有弹性，含水量大。
- (2) **北豆腐**：也叫老豆腐，指用盐卤作凝固剂制成的豆腐。其特点是硬度、弹性、韧性较南豆腐强，含水量低于南豆腐，香味浓。
- (3) **内脂豆腐**：属嫩豆腐，以葡萄糖- δ -内脂做为凝固剂制成的豆腐。市场上的盒装、袋装豆腐多为内脂豆腐。采用葡萄糖酸内脂作添加剂制作豆腐，取代以盐卤、石膏作豆腐凝固剂的传统加工方法，一般每公斤大豆可以制作5~6公斤豆腐，蛋白质含量比用传统加工方法的豆腐提高18%左右。

DLVO 理论简介

两个前苏联科学家和两个荷兰科学家从理论上阐明了溶胶的稳定性及外加电解质的影响，后来人们以他们名字的第一个字母称为DLVO 理论

在胶粒相距较远时，主要以van der Waals引力为主

当胶粒靠近到双电层重叠时，主要以排斥力为主，形成一个势能垒

DLVO 理论对这些作用能作了定量处理，从理论上说明了聚沉值与使溶胶聚沉的电解质反号离子电价之间的关系。

例：以等体积的 $0.08\text{mol/dm}^3\text{KI}$ 和 0.1mol/dm^3 的 AgNO_3 溶液混合制备 Ag I 溶胶, 试写出该溶胶的胶团结构示意图. 并比较电解质 CaCl_2 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 对该溶胶聚沉能力的强弱。

解： **(1) 胶团结构：** $[(\text{Ag I})_m \ n \ \text{Ag}^+ \ (n-x)\text{NO}_3]^{x+} \ x \ \text{NO}_3^-$
起聚沉作用的应是负离子

(2) 根据叔采-哈代规则：



(3) 根据感胶离子序： $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ， $\text{CaCl}_2 > \text{NaNO}_3$

(4) 同离子价数越高，聚沉能力越弱： $\text{MgSO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$

4

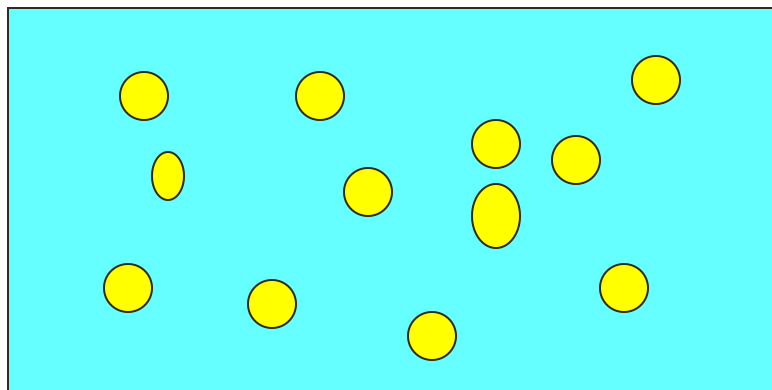
聚沉能力： $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{NaNO}_3$

乳状液 (Emulsion)

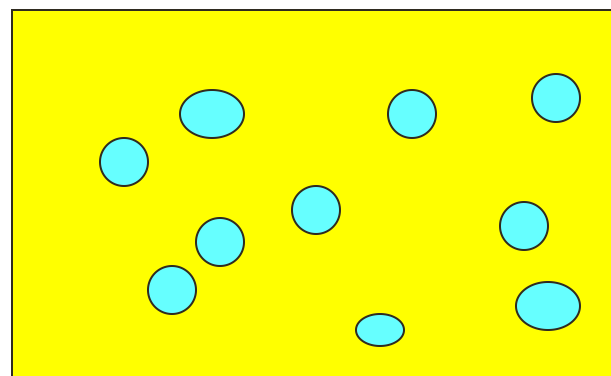
一种液体分散在另一种液体中所构成的分散系统称为乳状液。

乳状液中分散相的粒子直径一般 $\geq 100\text{nm}$ 。

1、乳状液的分类



O/W 型



W/O 型

2、乳化剂或表面活性剂的选择

乳化剂(**Emulsifying agent**)

为了形成稳定的乳状液所必须加入的第三组分。

常用的乳化剂有：蛋白质、树胶、磷脂等天然产物；各种表面活性剂；固体粉末等

乳化剂的作用：

- (1) 在分散相周围形成保护膜
- (2) 降低界面张力
- (3) 形成双电层

乳化剂对乳状液形成种类的影响：

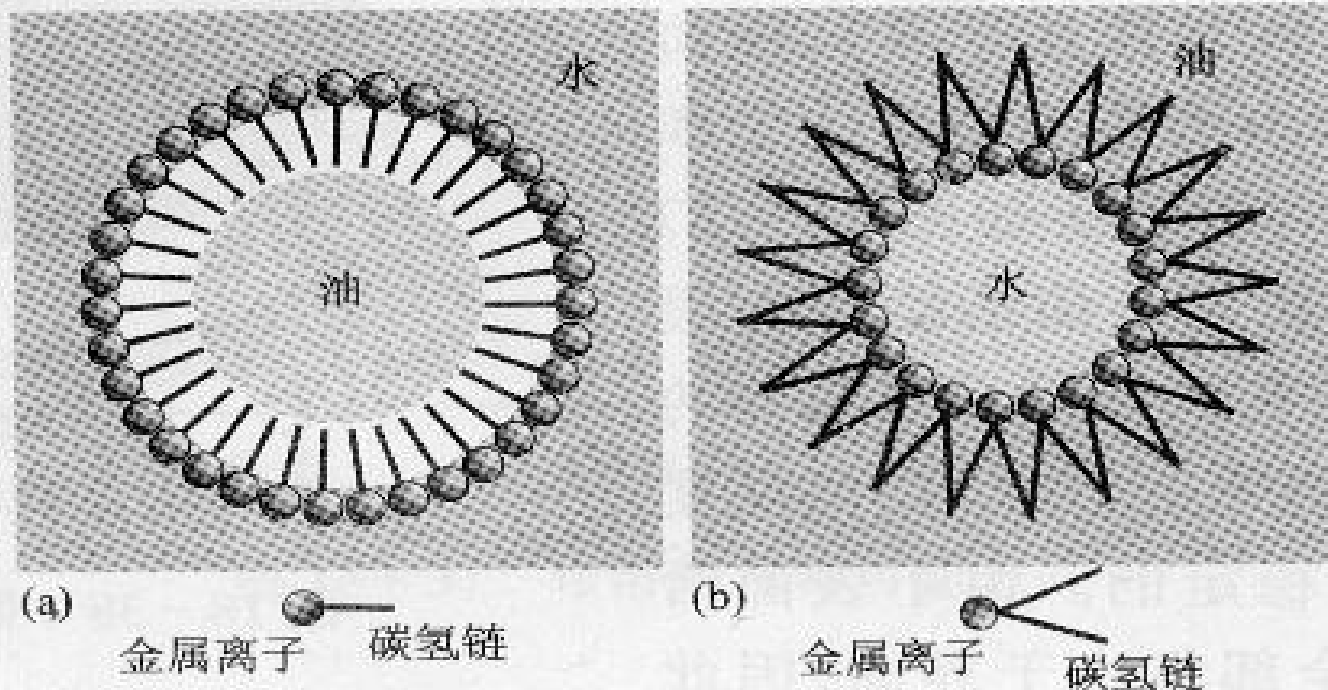


图 18-39 一价皂与二价皂乳化剂

乳化剂对乳状液形成种类的影响

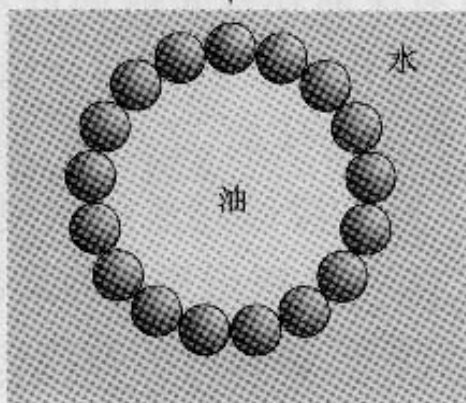
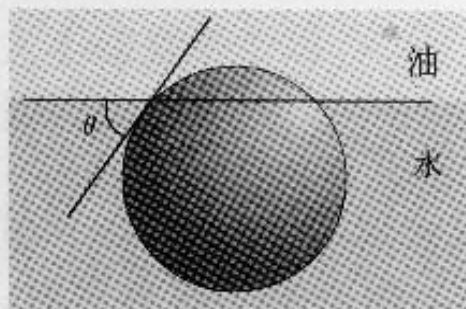


图 18-40 亲水性固体粉末作乳状剂

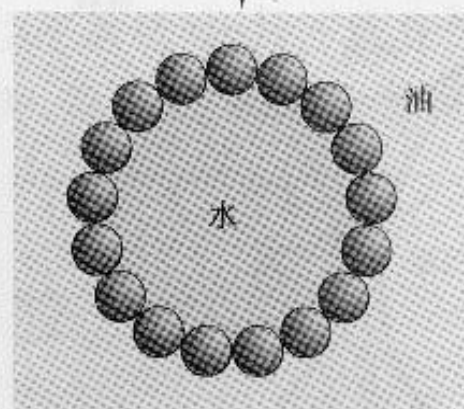
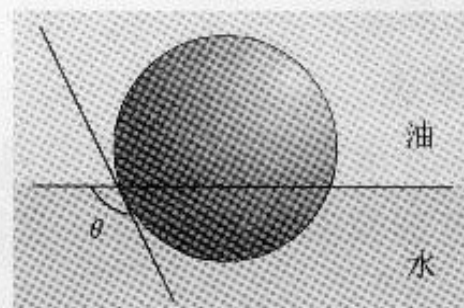


图 18-41 亲油性固体粉末作乳状剂

3、乳状液的转化和破坏

由W/O型乳状液转化成O/W 型乳状液称为乳状液的转化

一般可以通过加入足量的反型乳化剂的方法实现乳状液的转化

乳状液的破坏（破乳 **Deemulsification**）

（1）机械法

（离心分离、泡沫分离、蒸馏、过滤等）

（2）高压电法(石油的破乳脱水)

3、乳状液的转化和破坏

(3) 加入表面活性更强但不能形成保护膜的表面活性剂(如戊醇、辛醇、十二烷基磺酸钠)

(4) 升温法

4.乳状液的制备

乳化方式:

(1)剂在水中法 (2)剂在油中法 (3)轮流加入法

等等.....

14.5 大分子概说

1. 何谓大分子
2. 大分子溶液的特点
3. 大分子物质的摩尔质量
4. 大分子溶液的黏度

14.5.1 何谓大分子

Staudinger 把相对分子质量大于 10^4 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：如光敏高分子、导电性高分子、医用高分子和高分子膜等

14.5.2 大分子溶液的特点

三种溶液性质的比较

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

14.5.3 大分子物质的摩尔质量

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：

1. 数均摩尔质量
2. 质均摩尔质量
3. 黏均摩尔质量
- *4. Z均摩尔质量

1. 数均摩尔质量<M_n>

设有一高分子溶液，各组分的物质的量分别为 $n_1, n_2, \dots, n_i$ ，其对应的摩尔质量为 $M_1, M_2, \dots, M_i$ ，则数均摩尔质量的定义为：

$$\begin{aligned} \langle M_n \rangle &= \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_i M_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \\ &= \frac{\sum_B n_B M_B}{\sum_B n_B} \end{aligned}$$

数均摩尔质量可以用端基分析法和渗透压法测定。

2. 质均摩尔质量 $\langle M_m \rangle$

设高分子物质的总质量为 m ，各组分的质量分别为 $m_1, m_2, \dots, m_i$ ，其对应的摩尔质量为 $M_1, M_2, \dots, M_i$ ，则质均摩尔质量的定义为：

$$\begin{aligned}\langle M_m \rangle &= \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2 + \dots + m_i M_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_i} \\ &= \frac{\sum_B m_B M_B}{m}\end{aligned}$$

质均摩尔质量可以用光散射法测定。

3. 黏均摩尔质量 $\langle M_v \rangle$

用粘度法测定的摩尔质量称为粘均摩尔质量。
它的定义是：

$$\langle M_v \rangle = \left[\frac{\sum_B m_B M_B^\alpha}{m} \right]^{1/\alpha}$$

25°C聚甲基丙烯酸甲酯
(溶苯):
 $K=0.00468$ $\alpha=0.77$

式中 α 为与溶剂、大分子化合物和温度有关的经验常数，常见物质的 α 值有表可查。

m 为大分子物质的总质量， m_B 是摩尔质量为 M_B 质量组分的质量。

*4. 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：

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

式中： $Z_B = m_B M_B$ $m_B = n_B M_B$

测定大分子化合物摩尔质量分布的方法

(1) 利用大分子化合物的溶解度与分子大小的依赖关系，用沉淀分级、梯度淋洗分级等方法，将试样分成摩尔质量比较均一的若干级分。

(2) 利用分子大小不同，其动力性质也不同，用超离心沉降等方法，将试样分级。

(3) 利用凝胶色谱法，根据分子大小不同，淋出时间不同，将试样分级。

14.5.4 大分子溶液的黏度

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

1. 相对黏度 $\eta_r = \eta / \eta_0$

2. 增比黏度 $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$

3. 比浓黏度 $\eta_{sp} / c = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$

4. 特性黏度 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$

14.5.4 大分子溶液的黏度

当温度、聚合物和溶剂系统选定后，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 η_0 和 η ，计算相对黏度 η_r 和增比黏度 η_{sp} 。

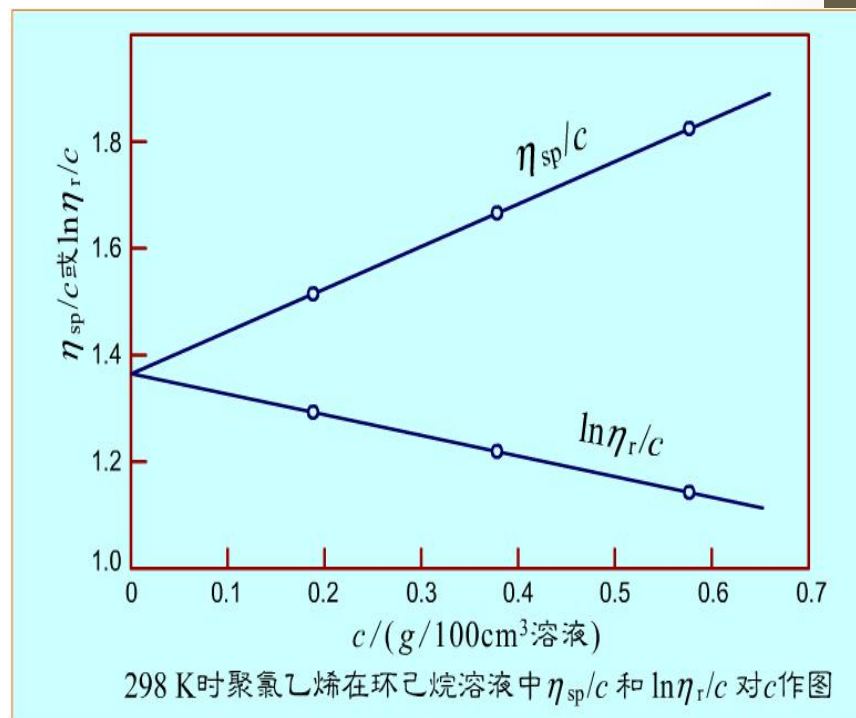
14.5.4 大分子溶液的黏度

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

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



14.6 Donnan平衡

1. 不电离大分子溶液的渗透压
2. 电离大分子溶液的渗透压
3. 用渗透压法测电离大分子溶液的摩尔质量

复习：稀溶液的依数性-渗透压

半透膜的作用

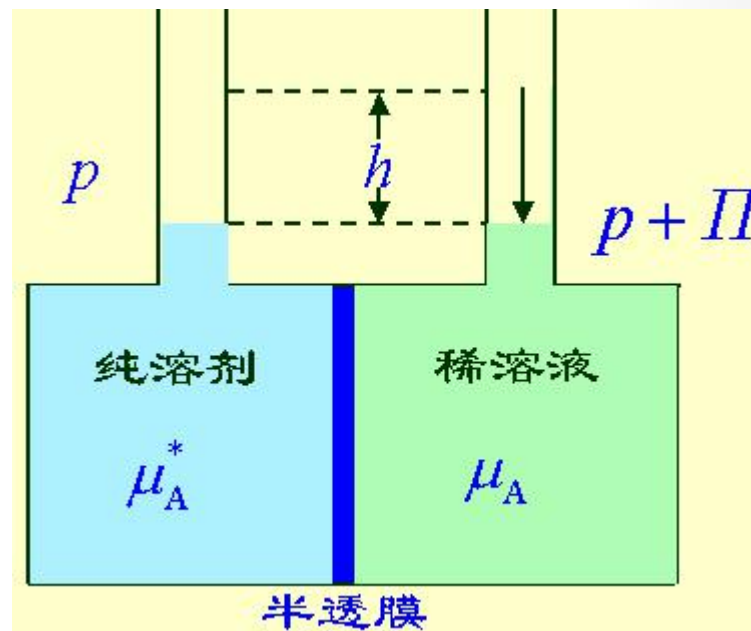
半透膜对透过的分子有选择性，这里只让水分子透过

为什么水会发生渗透？

纯水的化学势大于稀溶液中水的化学势 $\mu_A^* > \mu_A$

什么是渗透压？

Π 是渗透压, 阻止水分子渗透必须外加的最小压力



稀溶液的依数性-渗透压

渗透压与溶液浓度的关系

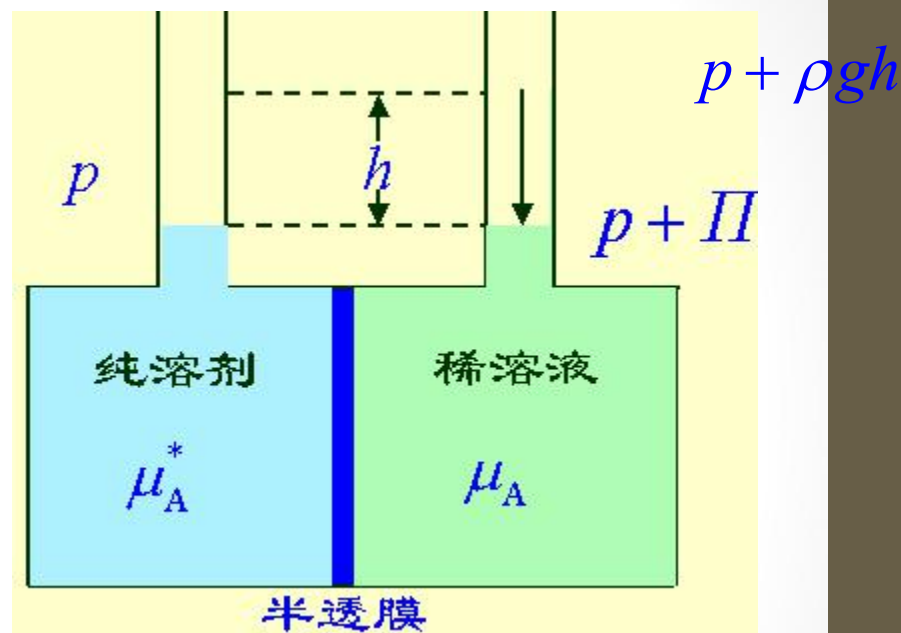
$$\Pi V = n_B RT$$

或 $\Pi = c_B RT$

这称为适用于稀溶液的
van't Hoff 渗透压公式

测量渗透压的用处

渗透压只与溶质的粒子数有关，与粒子的性质无关，测量渗透压可以计算大分子物质的摩尔质量。



复习: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。由于憎液溶胶不稳定，浓度不能太大，所以测出的渗透压及其它依数性质都很小。

14.6 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。

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Donnan平衡。

由于离子分布的不平衡会产生膜电势，有额外的渗透压，影响大分子摩尔质量的测定，所以又称之为Donnan效应，要设法消除。

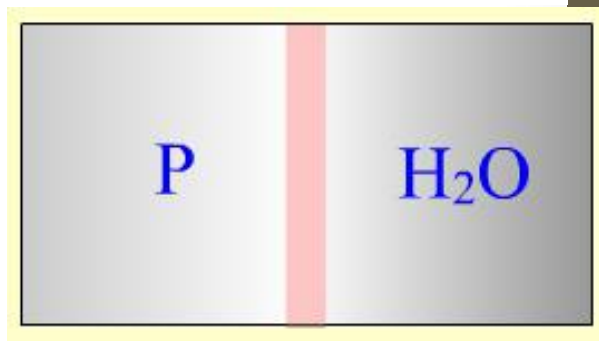
14.6.1 不电离大分子的渗透压

左室为不带电的大分子P水溶液；右室中为纯水

由于大分子P不能透过半透膜，而H₂O分子可以，所以在膜两边会产生渗透压。渗透压可以用不带电粒子的van der Hoff 公式计算，即：

$$\pi_1 = c_2 RT$$

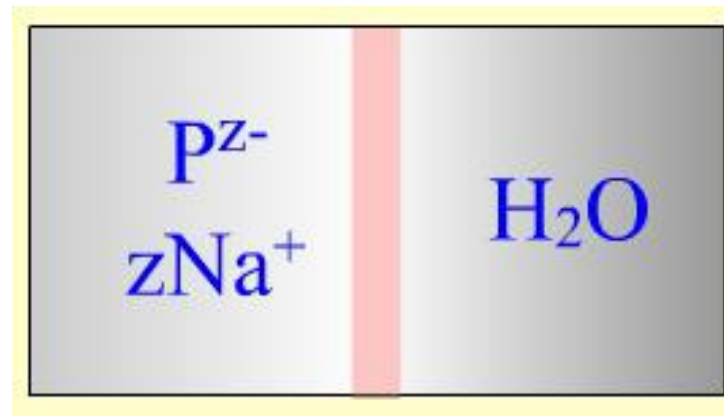
其中 c_2 是大分子溶液的浓度。



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。

14.6.2 电离大分子的渗透压

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，因渗透压只与粒子的数量有关，则：

$$\pi_2 = (z+1)c_2RT$$

$$\pi_2 = (z+1) \frac{W_b}{M_n \cdot V} RT$$

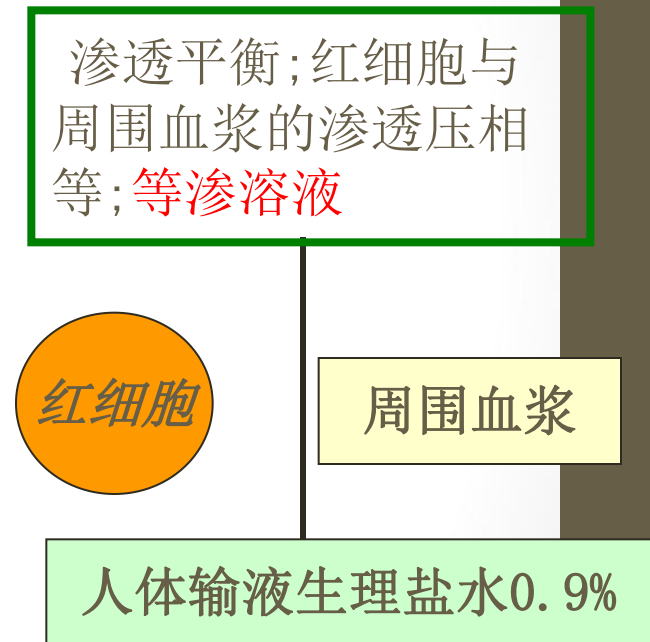
对于可发生电离的大分子，在存在Donnan的情况下，所测得的大分子相对分子量偏小。

问题：为什么需要准确测定可电离大分子的渗透压？

如何准确测定可电离大分子的渗透压？

- 例如：
- 通过渗透压测定大分子分子量等渗溶液的配置

细胞与作为细胞外液的介质可作为胶体体系，构成细胞表面的蛋白质和脂类多数都是聚电解质。生物细胞膜起着半透膜作用。



14.6.3 用渗透压法测电离大分子的摩尔质量

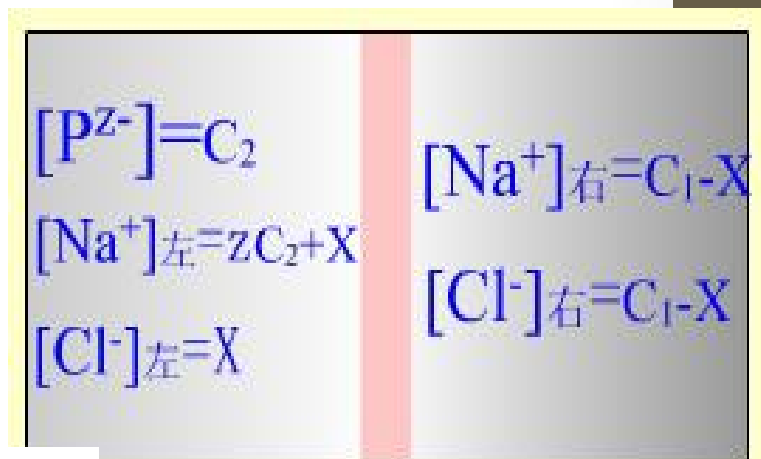
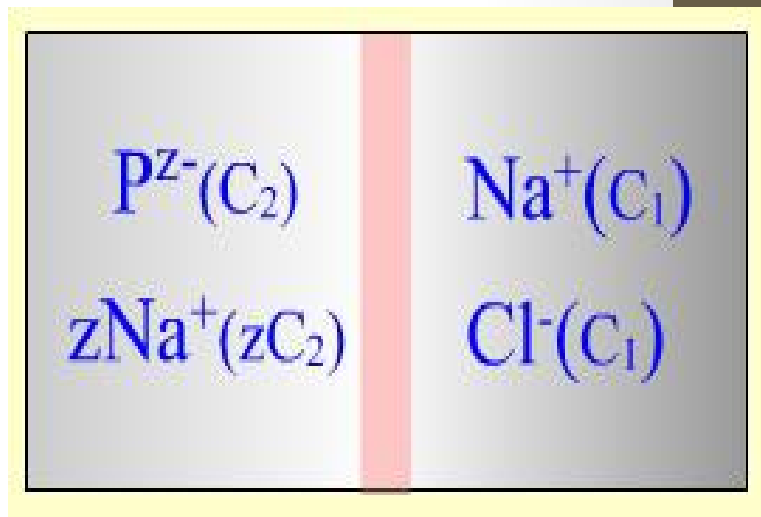
在蛋白质钠盐的另一侧加入浓度为 C_1 的小分子电解质，如上图

达到膜平衡时（如下图），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，但达到膜平衡时 NaCl 在两边的化学势应该相等，即：

$$\mu(\text{NaCl}, \text{左}) = \mu(\text{NaCl}, \text{右})$$

所以： $a(\text{NaCl}, \text{左}) = a(\text{NaCl}, \text{右})$



14.6.3 用渗透压法测电离大分子的摩尔质量

$$\text{即 } (a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})_{\text{左}} = (a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})_{\text{右}}$$

设活度系数均为1，得： $[\text{Na}^+]_{\text{左}}[\text{Cl}^-]_{\text{左}} = [\text{Na}^+]_{\text{右}}[\text{Cl}^-]_{\text{右}}$

$$\text{即 } (zc_2 + x)x = (c_1 - x)^2$$

$$\text{解得 } x = \frac{c_1^2}{zc_2 + 2c_1}$$

由于渗透压是因为膜两边的粒子数不同而引起的，故

$$\pi_3 = [(c_2 + zc_2 + 2x) - 2(c_1 - x)]RT$$

14.6.3 用渗透压法测电离大分子的摩尔质量

将 x 代 π_3 计算
式得：
$$\pi_3 = \frac{zc_2^2 + 2c_2c_1 + z^2c_2^2}{zc_2 + 2c_1}RT$$

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

$$\pi_3 \approx (c_2 + zc_2)RT = (z+1)c_2RT$$

(B) 当加入的电解质足够多, $c_1 \gg zc_2$, 则与(1)的情况类
$$\pi_3 \approx c_2RT$$

加入足量的小分子电解质, 消除了Donnan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。

关于唐南平衡

- 唐南平衡是带电高分子电荷效应的一种表现,其实质反映带电高分子小离子分布或分配的规律.
- 聚电解质解离产生的小离子既能通过半透膜,又要受到不能通过半透膜的大离子的影响,从而使小离子在膜的内外分布不均匀.这种分布不均匀称为Donnan平衡,或称为Donnan效应.

渗透现象和唐南平衡杂化学和生物学领域有重要的应用：例：

人的肾脏是有效的渗透装置血液中代谢的废物能通过肾的渗透功能浓集于尿液中，并排出体外。

Donnan平衡也可解释某些有害物质为什么能够从细胞进入血浆的道理。

关于唐南平衡

- (1)非电解质大分子溶液无唐南效应
- (2)电解质大分子有唐南效应
- (3)若膜两边没有共同离子或膜外只有溶剂, 唐南效应的平衡关系仍然成立.
- (4)在膜的一边加入较多的小分子电解质,基本上可以消除唐南效应. 即可以用不电离的渗透压公式计算大分子物质的相对分子量.

例: 298K时, 在半透膜右边放入浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的NaCl水溶液, 使其与膜左边的大分子电解质NaR达到Dnnan平衡, 测得右边离子的总浓度为 $0.5050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求:

- (1) 原来膜左边大分子电解质NaR的浓度;
- (2) 平衡时溶液的渗透压。

解: $\text{Na}^+, \text{R}^-, \text{Cl}^- \mid \text{Na}^+, \text{Cl}^-$

$C_1+x \quad C_1 \quad x \quad \mid \quad C_2-x, C_2-x$

$$(1) \quad 2(C_2-x)=0.5050 \quad x=0.2475$$

$$x(C_1+x)=(C_2-x)^2$$

解得: $C_1=0.0101 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$(2) \quad \pi = \Delta CRT = 2[(C_2-x)-(C_1+x)]RT$$

$$= 2 \times [(0.5-0.2475)-(0.0101+0.2475)] \times 10^3 \times 298 \times 8.314 = 25.27 \text{ Kpa},$$

14.8 纳米技术与应用简介

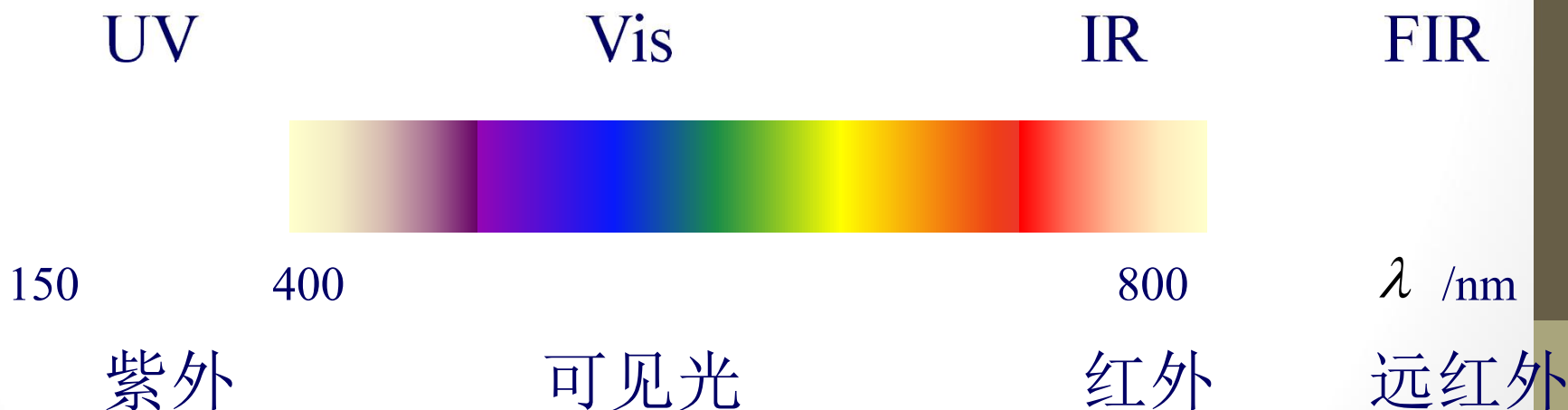
1. 什么是纳米技术
2. 纳米材料的分类
3. 纳米材料的制备方法
4. 纳米材料的特性
5. 纳米材料的应用

14.8. 什么是纳米技术

对自然界物质在原子、分子的基础上对其本质进行研究，希望能任意操纵它们，按人类的意愿设计出全新的物质，给人类社会带来全新的变化。

纳米材料 1 — 100 nm

H 原子半径约 0.1 nm



14.8.2 纳米材料的分类

- 1. 根据形状分类
 - 三维：纳米颗粒
 - 二维：纳米膜
 - 一维：纳米丝，纳米管
纳米金属
- 2. 根据性质分类
 - 纳米氧化物、硫化物、氮化物等
 - 纳米盐类和纳米复合材料等
 - 半导体型纳米材料
- 3. 根据功能分类
 - 光敏型纳米材料
 - 增强型和磁性型等等

14.8.3 纳米材料的制备方法

1. 物理气相沉积法

将要制成纳米粒子的金属在惰性气氛中加热气化，然后气相分子共聚或沉积成纳米粒子或纳米

2 膜

将要制成纳米粒子的原材料加热气化，然后气相发生化学反应共聚成纳米粒子或纳米膜

3. 水热合成法

在一定的温度和压力下，在水溶液中或蒸汽流中，将反应物混合并发生反应，使之形成纳米级晶粒或沉淀

14.8. 纳米材料的制备方法

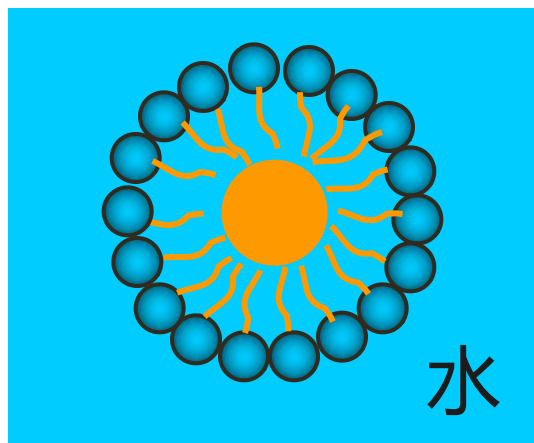
4. 溶胶-凝胶法

将有机或无机盐类首先水解制成溶胶，然后将溶胶转化成凝胶，再凉干、粉碎、煅烧等

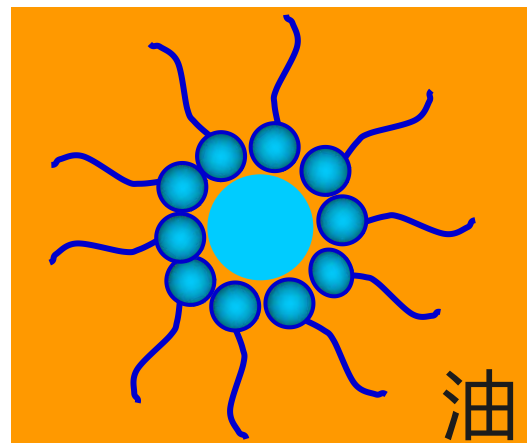
5. 微乳液或反相胶束法

将互不相溶的“油”和水在表面活性剂的作用下形成纳米级的微乳液，使每一个纳米级的液滴成为一个“微反应器”，从而可制备纳米粒子，用合适的表面活性剂作为稳定剂。

14.8.3 纳米材料的制备方法



水包油



油包水

利用不同形状的胶束可以制备不同形状的纳米粒子。

14.8.3 纳米材料的制备方法

6. 纳米膜的制备

1. 用物理的方法进行真空蒸汽沉积, 即真空镀膜
2. 使气相发生化学反应, 共聚成纳米粒子, 蒸汽沉积成膜

3. 用电镀的方法, 控制电镀条件, 获得各种各样的纳米镀层

如: 合金镀层、耐磨镀层、杀菌镀层等等

4. 用L-B膜的制备技术, 进行各种方式的组装, 获得用于仿生、信息器件和电化学分析的各种各样的膜

14.8.3 纳米材料的制备方法

7. 纳米丝和纳米管的制备

用天然或人工合成的含纳米孔的多孔材料作为模板，让产物的成核和生长都在纳米孔中进行，从而获得纳米丝或纳米管

如多孔材料有：各种分子筛、氧化铝和各种多孔无机氧化物等。

制备的纳米材料有：碳纳米管、各种金属纳米丝和各种氧化物纳米纤维等。

14.8.4 纳米材料的特性

1. 表面效应	颗粒直径	比表面	表面原子
	10 nm	90 m ² /g	20%
	1 nm	900 m ² /g	99%

2. 小尺寸效应 熔点、磁性、热阻、电学、光学、化学、催化等性质都发生奇特的变化。

3. 量子尺寸效应 磁、热、电、光、声等性质的变化

4. 量子隧道效应

14.8.5 纳米材料的应用

1. 纳米催化剂和环境保护
2. 纳米材料与健康
3. 纳米贮氢材料和绿色汽车

14.8.5 纳米材料的应用

纳米材料在日常生活中的应用：

1. 防紫外线 TiO_2 SiO_2 ZnO MgO
2. 纳米灯泡 节电15%
3. 纳米布 制“双疏”界面 防水, 防油, 防尘
杀菌, 抗静电, 保暖, 改善微循环
4. 纳米涂料 玻璃不凝水气, 输油管磨擦力小,
自洁玻璃、墙砖,
5. 纳米冰箱、洗衣机、餐具、医疗器械
6. 保护环境 废水处理, 吸收废气, 产生负离子

14.8.5 纳米材料的应用

7. 纳米管轻、强度大

可以做超级纤维、贮氢材料

制高能微型电池

8. 纳米生物学

纳米医学

纳米电子学

纳米军事学

纳米机器人，等等。

作业：

- P1078 复习题 1
- P 1079 2、 7、 9、 20