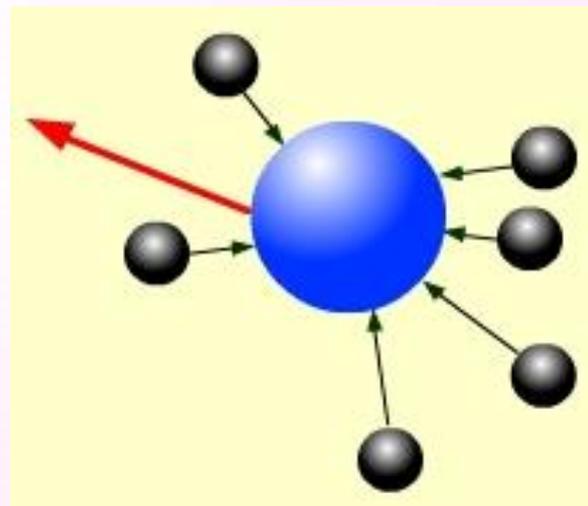
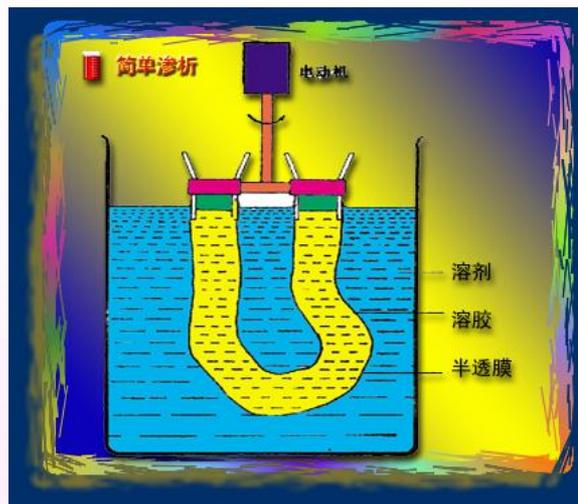
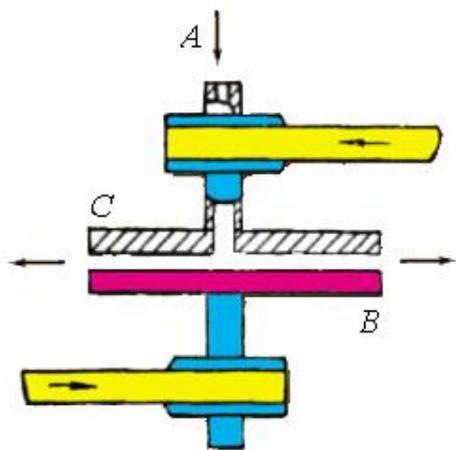




物理化学电子教案——第十四章

胶体分散系统和大分子溶液





第十四章 胶体分散系统和大分子溶液

§ 14.1 胶体和胶体的基本特性（了解）

§ 14.2 溶胶的制备和净化（自学）

§ 14.3 溶胶的动力性质（掌握）

§ 14.4 溶胶的光学性质（掌握）

§ 14.5 溶胶的电学性质（掌握）

§ 14.6 双电层理论和 ζ 电势（了解）

§ 14.7 溶胶的稳定性和聚沉作用（掌握）

§ 14.8 乳胶漆（自学）

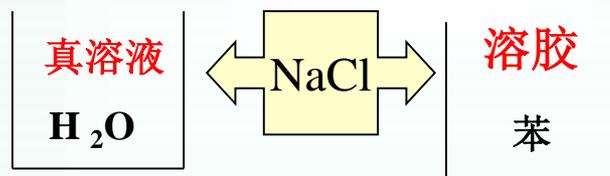
§ 14.9 凝胶（自学）

§ 14.10 大分子溶液（自学）



什么是胶体？

1905年Веймарн用200多种物质进行实验，实验证明：**任何典型的晶体物质都可以用降低其溶解度或选用适当的分散介质而制成溶胶。**



胶体不是物质固有的状态，是物质以一定分散度而存在的一种状态。



胶体的定义和分类

- 按照分散相和分散介质状态的不同，分为8种胶体，没有气-气溶胶。

1. 液溶胶: 液体作为分散介质

2. 固溶胶

3. 气溶胶

根据胶体系统的性质可分为两大类

憎液溶胶和亲液溶胶



憎液溶胶 和 亲液溶胶 的对比

	憎液溶胶	亲液溶胶		
分散相	难溶物	高分子		
相数	多相	单相		
能量	巨大的界面能	无界面能		
稳定性	不稳定	稳定		
可逆性	不可逆	可逆		



憎液溶胶的特性

(1) 特有的分散程度

粒子的大小在1~100 nm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) 易聚结不稳定性

因为粒子小，比表面大，表面自由能高，是热力学不稳定系统，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。



胶团的结构（掌握）

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



胶团的结构



过量的 KI 作稳定剂

胶团的结构表达式:

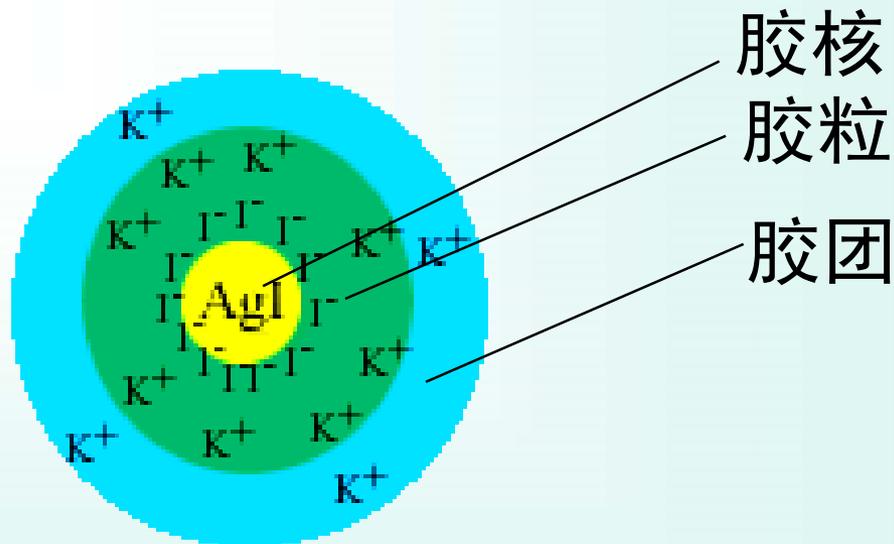


胶核

胶粒(带负电)

胶团(电中性)

胶团的图示式:





§ 14.3 溶胶的动力性质（掌握）

Brown 运动: 微观

扩散和渗透压: 宏观

沉降和沉降平衡: 重力场或离心力场

落球式粘度计的制造原理



§ 14.4 溶胶的光学性质（掌握）

Tyndall 效应和 Rayleigh 公式

（都是光的散射现象）

浊度计的制造

超显微镜的基本原理和粒子大小的测定



Rayleigh公式

Rayleigh研究了大量的光散射现象，对于粒子半径在47 nm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，
 λ 入射光波长，
 n_1 分散相折射率，
 ν 单位体积中粒子数
V 每个粒子的体积
 n_2 分散介质的折射率



Rayleigh公式

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

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。浊度计。



瑞利散射 (Rayleigh scattering)

红光**透过散射物的穿透力**比蓝光强，所以在拍摄薄雾景色时，可在照相机物镜前加上**红色滤光片**以获得更清晰的照片。

表示危险的信号灯用红色。

而车辆在雾天行驶时，装在车尾的雾灯一般用黄色。



瑞利散射 (Rayleigh scattering)

红外线穿透力比可见光强，常被用于远距离照相或遥感技术。





如何解释晴朗的天空呈蓝色？

- 可见光的光波长范围是**400**（紫）-**700 nm**（红）。
- 红光波长是蓝紫光的**1.75**倍。其四次方大约是**10**倍。即：在可见光范围内，短波长的蓝紫光散射强度相当于红光散射强度的十倍。



在空气比较洁净、悬浮尘埃较少时，主要的散射是瑞利散射，散射光中蓝色成份较多。

这就是我们所期望看到的蓝天。白云呢？



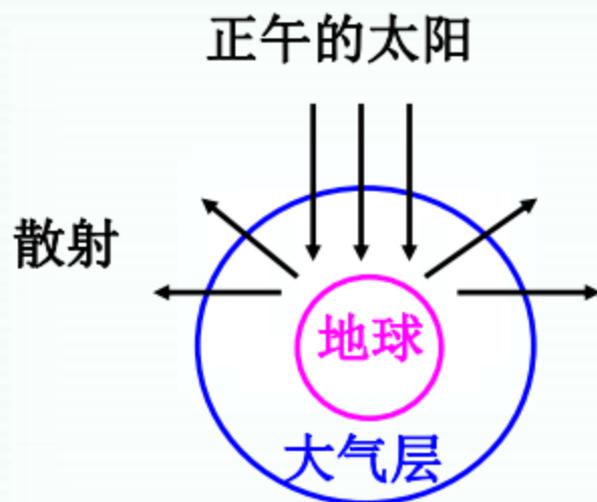
旭日和夕阳呈红色？



正午的阳光却白得刺眼



为何正午的太阳基本上呈白色，而旭日和夕阳却呈红色？



正午太阳直射，穿过大气层厚度最小，阳光中被散射掉的短波成分不太多，因此基本上呈白色或略带黄橙色。



超显微镜的基本原理和粒子大小的测定

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。

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。

超显微镜是目前研究憎液溶胶非常有力的手段之一

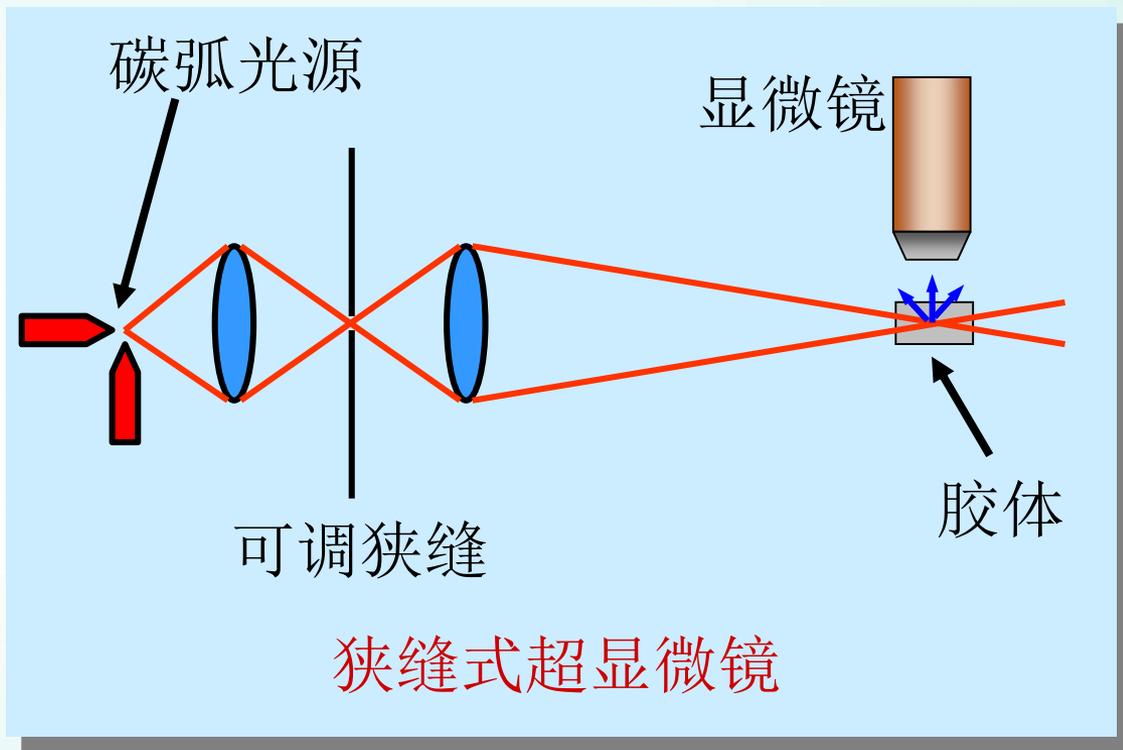
都是光学显微镜



超显微镜的类型

1. 狭缝式

照射光从碳弧光源射出，经可调狭缝由透镜会聚，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。



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Brown运动、电泳、沉降和凝聚等现象。



§ 14.5 溶胶的电学性质 (掌握)

电动现象

电泳

电渗

沉降电势 (与电泳相对)

流动电势 (与电渗相对)



电动现象

在固体表面的带电离子称为定位离子

固体表面上产生定位离子的原因如下：

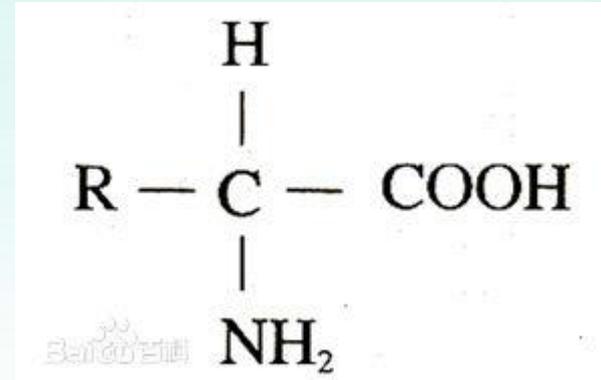
(1) **吸附** 胶粒在形成过程中，胶核优先吸附某种离子，使胶粒带电。

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。



电动现象

(2) 电离 对于可能发生电离的大分子的溶胶而言，则胶粒带电主要是其本身发生电离引起的。



例如蛋白质分子，当它的**羧基或氨基**在水中解离时，整个大分子就带负电或正电荷。当介质的pH较低时，**生成 P-NH_3^+ 离子而使得蛋白质分子带正电**；pH较高时，**离解生成 P-COO^- 离子则带负电荷**

当蛋白质分子所带的**净电荷为零时**，这时介质的pH称为蛋白质的**等电点**。在等电点时蛋白质分子的移动已不受电场影响，它不稳定且易发生凝聚。



电动现象

(3) 同晶置换 黏土矿物中如高岭土，主要由铝氧四面体和硅氧四面体组成，会出现 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 或 Mg^{2+} 替代 Al^{3+} 的现象，晶形基本不变，但使晶体中电价不平衡，产生剩余负电荷，从而吸附阳离子。这是土壤能保持养分的重要原因之一。

这些吸附的小的正离子在介质中会电离并扩散，所以使黏土微粒带负电。



电动现象

(4) 溶解量的不均衡 离子型固体物质如AgI，在水中会有微量的溶解，所以水中会有少量的银离子和碘离子。

例如：将AgI制备溶胶时，由于 Ag^+ 较小，活动能力强，扩散快，比 I^- 容易脱离晶格而进入溶液，使AgI胶粒带负电。



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**。



电渗 (electro-osmosis)

在外加电场作用下，带电的介质通过多孔性物质或半径为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。



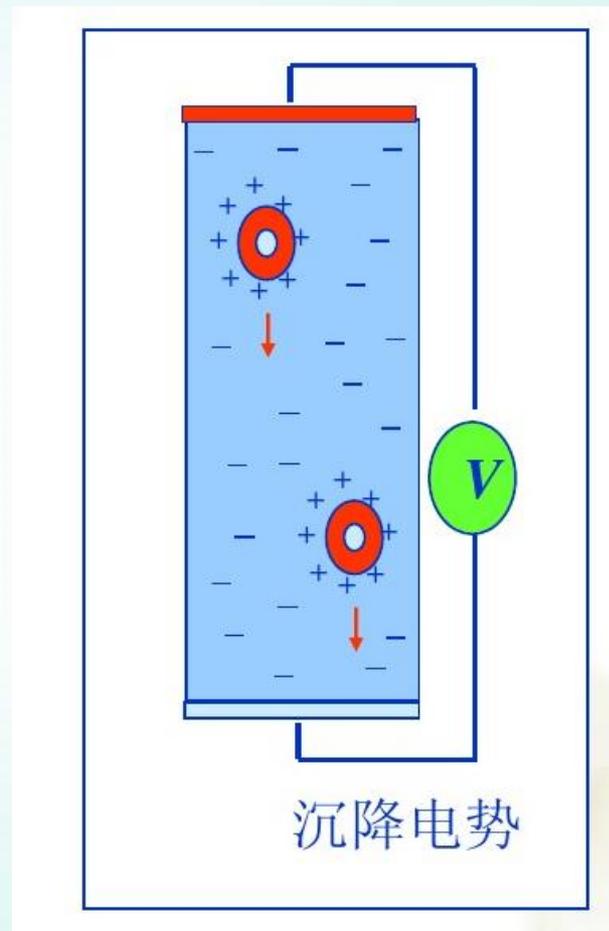
zhijiang.com



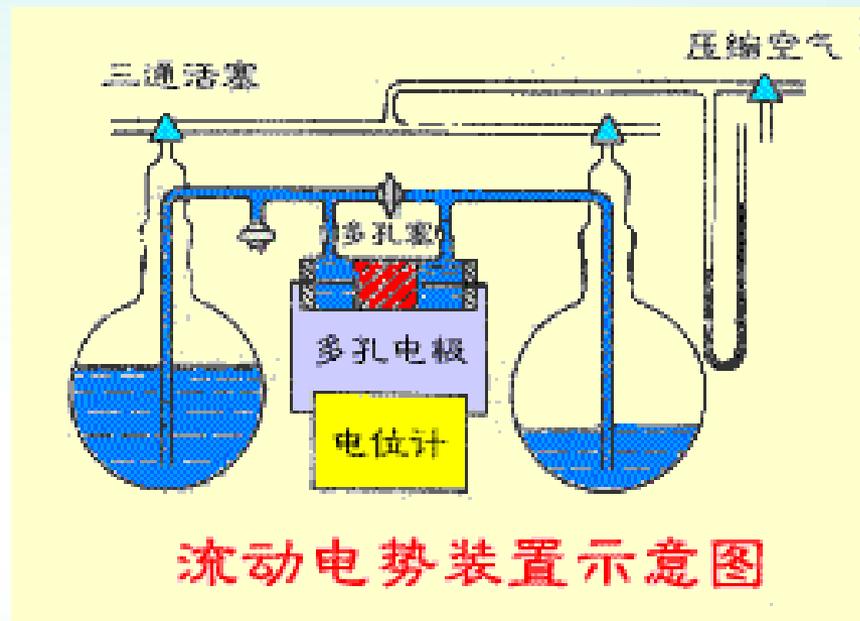
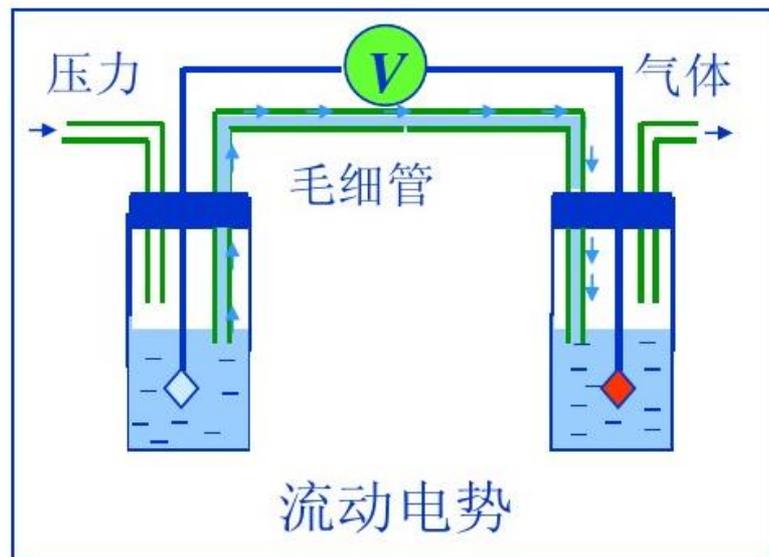
沉降电势和流动电势

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。



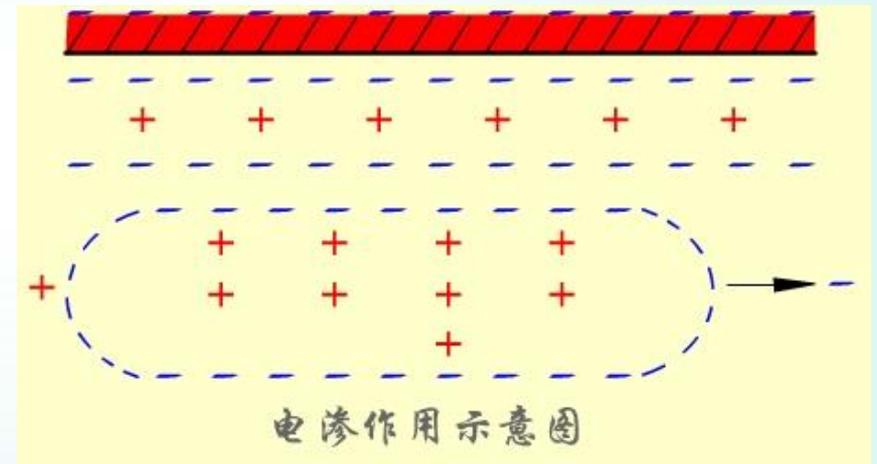
流动电势-电渗的逆作用



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**。

流动电势的危害- 输油管道起火爆炸

因为管壁会吸附某种离子，使固体表面带电，液体介质则带相反电荷，且电荷从固体到液体有个分布梯度。当外力迫使液体介质快速移动时，液体介质与固体表面之间会产生电势差，当流速很快时，有时会产生电火花而燃烧爆炸。



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。



在四种电动现象中，以**电泳**和**电渗**最为重要。通过电动现象的研究，可以进一步了解胶体粒子的结构以及外加电解质对溶胶稳定性的影响。

电泳的应用：使橡胶的乳状液汁凝结而使其浓缩，可以使橡胶电镀在金属、布匹或木材上，这样镀出的橡胶容易硫化，可以得到拉力很强的产品。

还有电泳涂漆、高岭土的精炼、天然石油乳状液中油水的分离以及不同蛋白质的分离等。当前工业上的静电除尘，实际上就是烟尘气溶胶的电泳现象。



§ 14.6 双电层理论和 ζ 电势（掌握）

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，Helmholz提出了平板型模型；

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。

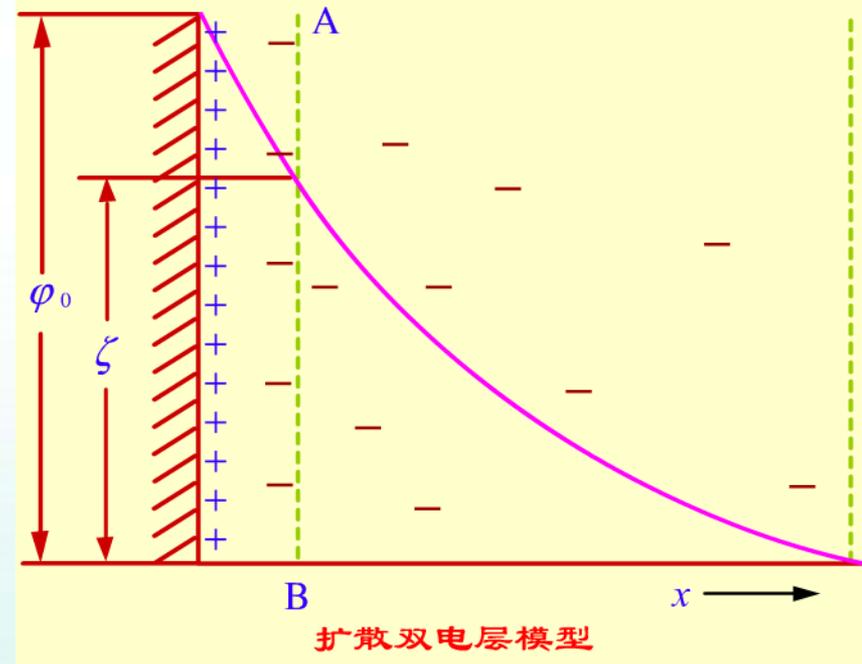


扩散双电层模型

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**；

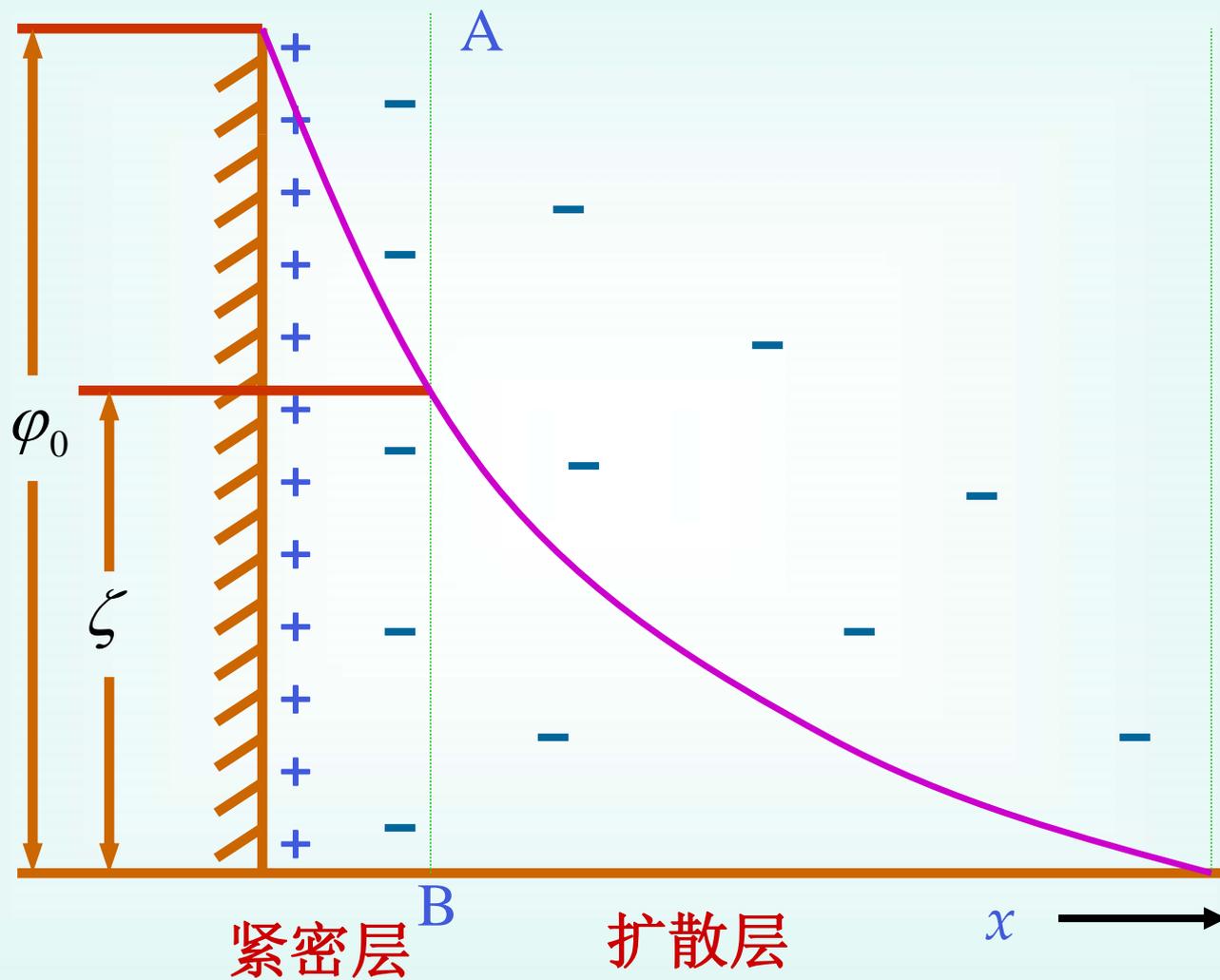
另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，离子的分布可用Boltzmann公式表示，称为**扩散层**。

双电层由紧密层和扩散层构成。移动的切动面为AB面





扩散双电层模型



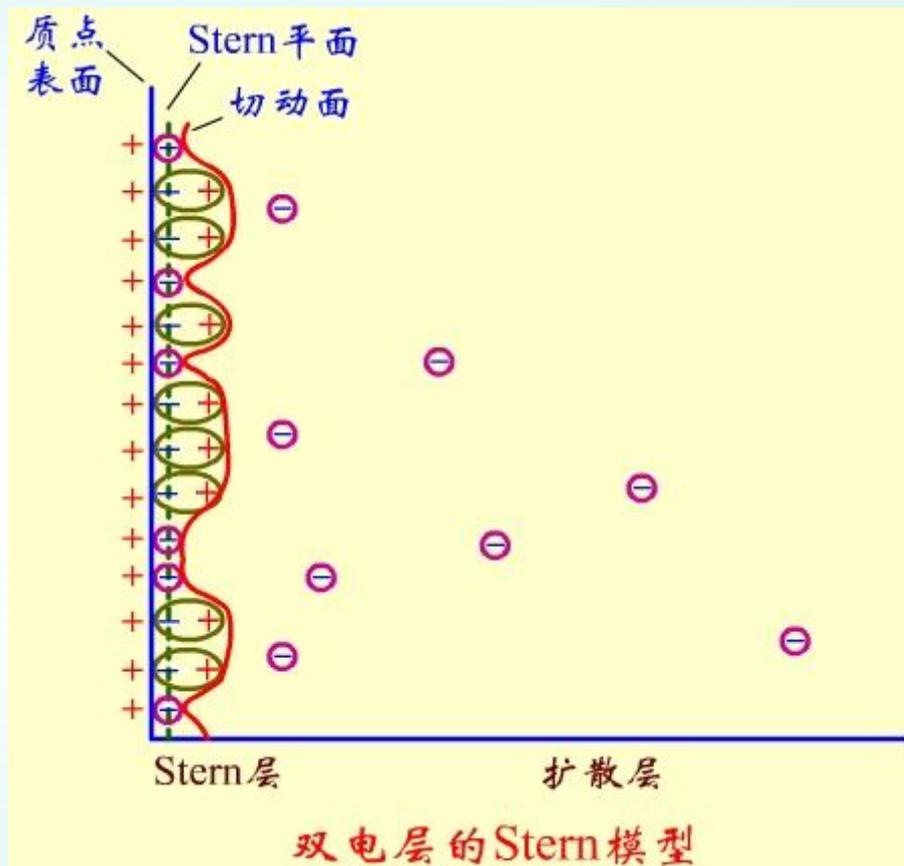


Stern模型

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。

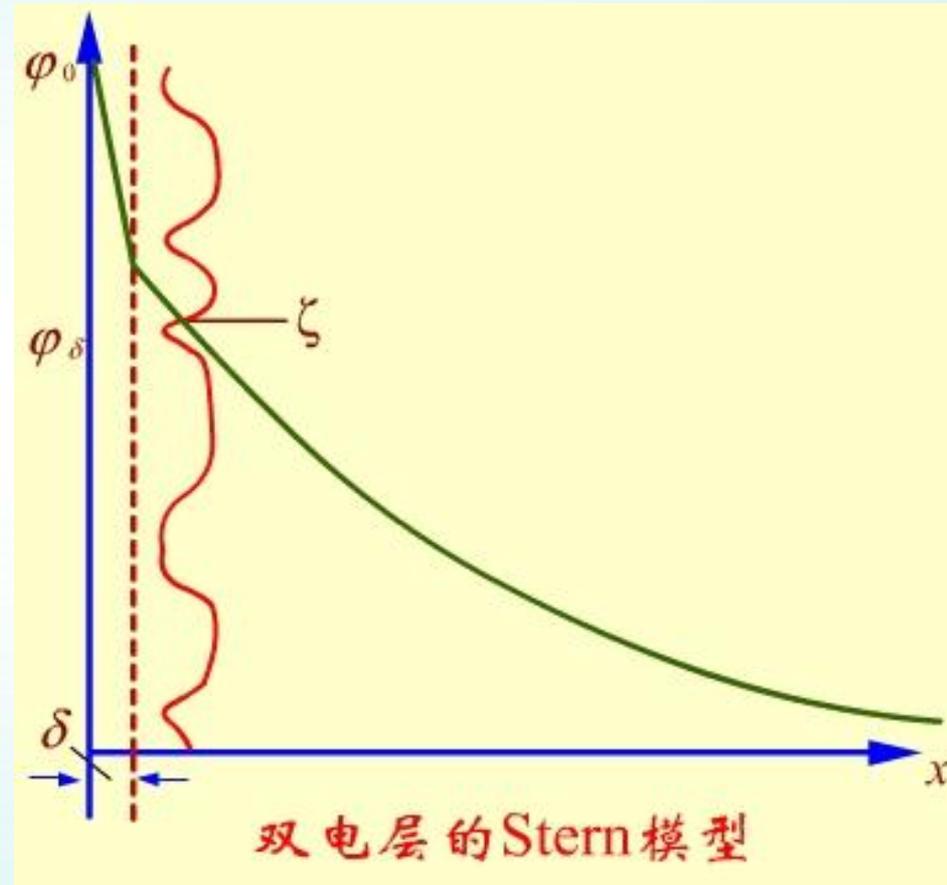




Stern模型

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 。





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 ζ 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 电势；

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 电势。

ζ 电势总是比热力学电势低，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**。



关于三个双电层模型

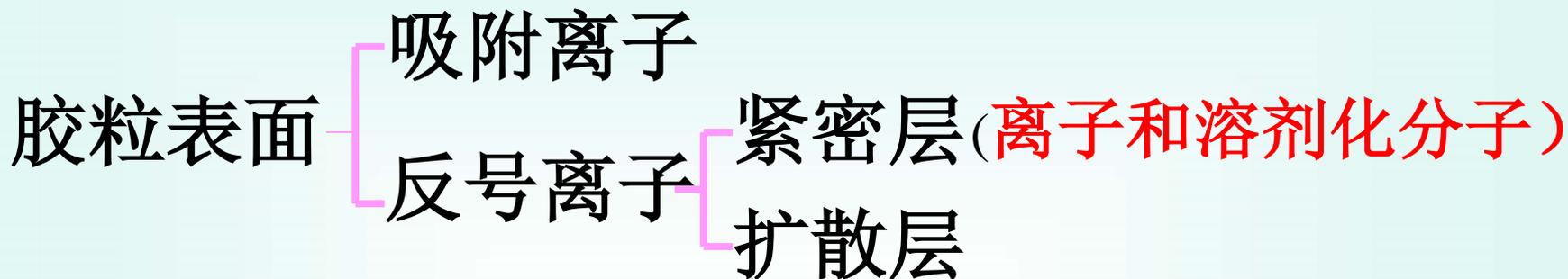
平板电容器模型：由于离子的热运动，双电层模型不可能形成平板电容器；并且该模型不能解释为什么随着电解质浓度的变化，胶粒表面所带电荷和电性发生变化

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扩散层两部分。因此当在电场作用下，固-液之间发生电动现象时，是紧密层与扩散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，胶粒与扩散层中的异电性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 。

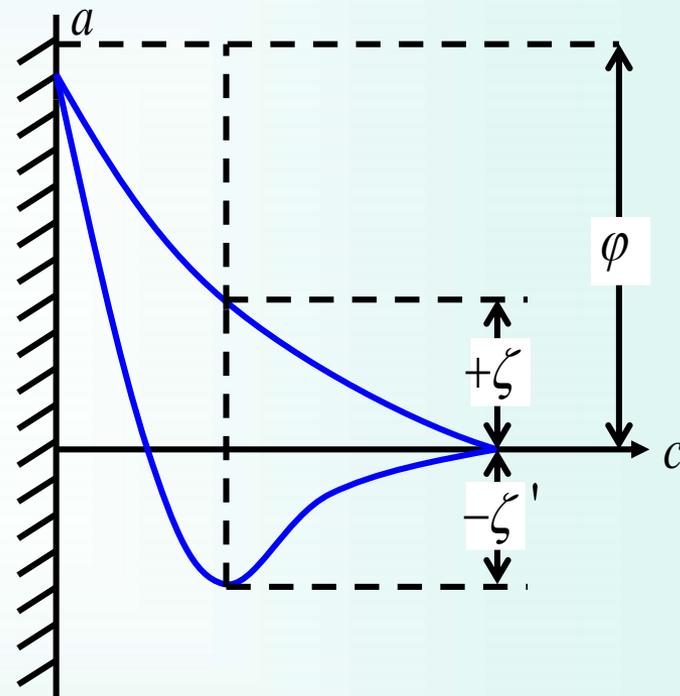
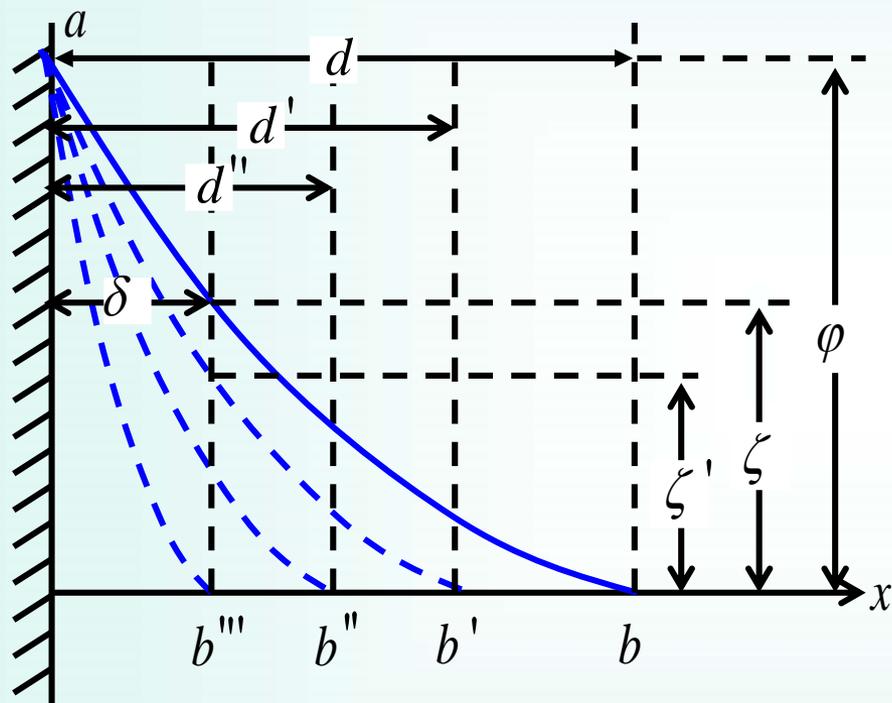


胶粒表面热力学电势 ϕ_0 和电动电势（ ζ 电势）的区别：

③ ϕ_0 只取决于被吸附的离子的活度（与固体成平衡的粒子的活度）， 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，可使紧密层中反离子浓度增加，扩散层变薄， ζ 电势的绝对值减小，甚至变为零或相反的值。



ζ 电势



外加电解质对 ζ 电势的影响



§ 14.7 溶胶的稳定性和聚沉作用（掌握）

溶胶的稳定性

影响聚沉作用的一些因素

胶体稳定性的DLVO理论大意

*DLVO理论的一种简化表示式

高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用

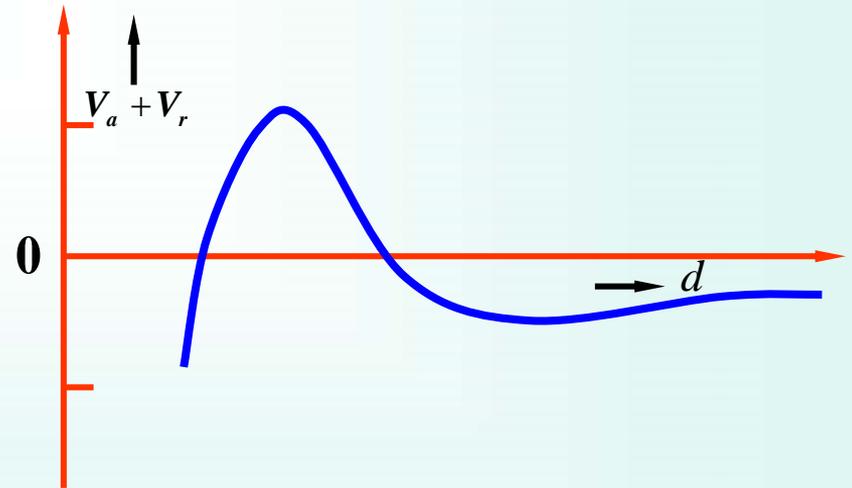


溶胶的稳定性

(1) **动力学稳定性** 由于溶胶粒子小，Brown运动激烈，在重力场中不易沉降，使溶胶具有动力稳定性

(2) **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。



粒子间相互作用与其距离的关系曲线



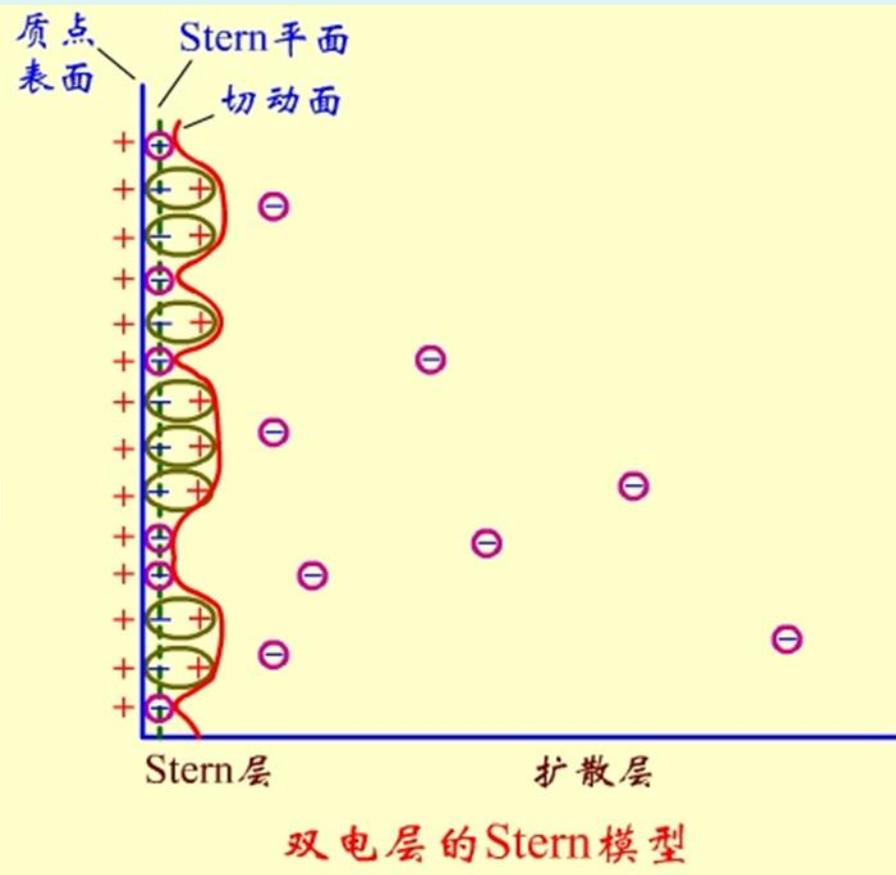
溶胶的稳

(3) 溶剂化层的影响

胶粒表面因吸附某种离子及反离子都是溶剂化的，这样一个溶剂化膜（水化膜）

水化膜中的水分子是定向排列的，当胶粒彼此接近时，水化膜就被挤压变形，又力图恢复原来的定向排列，这样就使水化膜表现出弹性，成为胶粒彼此接近时的机械阻力

水化膜中的水有较高的黏度，这也成为胶粒相互接近时的机械障碍





影响聚沉作用的一些因素

1. 电解质对于溶胶聚沉作用的影响

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，外加电解质的反号离子的价数越低，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其聚沉能力越小；反之，聚沉值越小的电解质，其聚沉能力越强。



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
CaCl_2	0.65
BaCl_2	0.69
MgSO_4	0.80
$1/2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.096
AlCl_3	0.093

正溶胶(Al_2O_3)

NaCl	43.5
KCl	46
KNO_3	60
K_2SO_4	0.30
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.63
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.69
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.08



影响聚沉作用的一些因素

电解质的影响有如下一些规律：

(1) 聚沉能力主要决定于与胶粒带相反电荷的离子的价数

异电性离子为一、二、三价的电解质，其聚沉值的比例约为： $100:1.6:0.14$

相当于 $\left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6$

这表示聚沉值与异电性离子价数的六次方成反比

这一结论称为Schulze-Hardy规则



影响聚沉作用的一些因素

(2) 价数相同的离子聚沉能力也有所不同。例如不同的碱金属的一价阳离子所生成的硝酸盐对负电性胶粒的**聚沉能力**可以排成如下次序：



不同的一价阴离子所形成的钾盐，对带正电的溶胶的**聚沉能力**则有如下次序：



同价离子聚沉能力的这一次序称为**感胶离子序**。它与水合离子半径从小到大的次序大致相同。



影响聚沉作用的一些因素

(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) 电解质的聚沉作用是正负离子作用的总和

通常**相同电性离子的价数愈高**，则该电解质的聚沉能力愈低，这可能与这些相同电性离子的吸附作用有关



影响聚沉作用的一些因素

(5) 不规则聚沉

在溶胶中加入少量的电解质可以使溶胶聚沉，电解质浓度稍高，沉淀又重新分散而成溶胶，并使胶粒所带电荷改变符号。

如果电解质的浓度再升高，可以使新形成的溶胶再次沉淀。

不规则聚沉是胶体粒子对高价异号离子的强烈吸附的结果。



利用电解质使胶体聚沉的例子

- 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？

江海交界处，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。



2 有机化合物的影响

有机化合物都具有**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。



影响聚沉作用的一些因素

3. 胶粒之间的相互作用

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。

产生相互聚沉现象的原因是：可以把溶胶粒子看成是一个巨大的离子，所以溶胶的混合类似于加入电解质的一种特殊情况。

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



影响聚沉作用的一些因素

4. 大分子溶液的影响

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：

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。

齐格蒙第提出的金值含义：

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。

金值越小，表明高分子保护剂的能力越强。



红数：0.001%的刚果红溶胶100ml 在0.16mol
KCl作用下，十分钟内不变色所需要的高分子化
合物的最少毫克数。



影响聚沉作用的一些因素

4. 大分子溶液的影响

在加入少量大分子溶液时，会促使溶胶的聚沉，这种现象称为**敏化作用**；

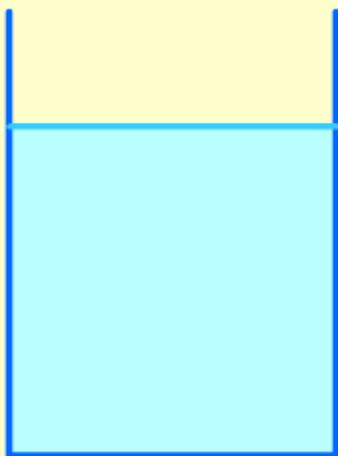
当加入的大分子物质的量不足时，憎液溶胶的胶粒粘附在大分子上，**大分子起了一个桥梁作用**，把胶粒联系在一起，使之更容易聚沉。

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

敏化和保护作用



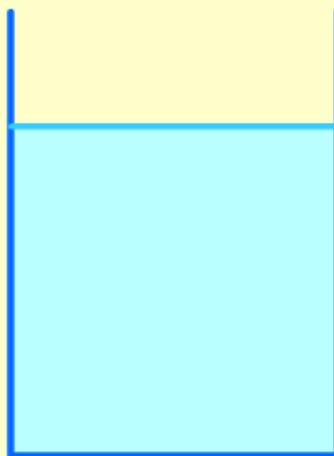
SiO₂溶胶

加少量明胶液



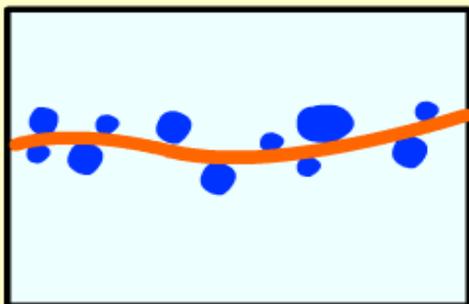
沉淀

加大量明胶液

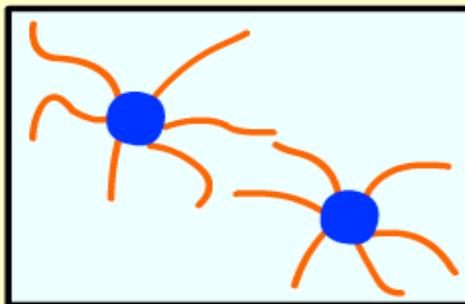


SiO₂溶胶

敏化作用



保护作用



例：以等体积的0.08 mol/L KI 和 0.1 mol/L 的AgNO₃溶液混合制备AgI溶胶,试写出该溶胶的胶团结构示意式.并比较电解质CaCl₂、MgSO₄、Na₂SO₄、NaNO₃对该溶胶聚沉能力的强弱。

例：以等体积的0.08 mol/L KI 和 0.1 mol/L 的AgNO₃溶液混合制备AgI溶胶,试写出该溶胶的胶团结构示意式.并比较电解质CaCl₂、MgSO₄、Na₂SO₄、NaNO₃对该溶胶聚沉能力的强弱。

解：(1) 胶团结构： $[(AgI)_m \cdot n Ag^+ (n-x)NO_3^-]^{x+} \cdot x NO_3^-$

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： $Cl^- > NO_3^-$ ， $CaCl_2 > NaNO_3$

(4) 同离子价数越高，聚沉能力越弱： $MgSO_4 < Na_2SO_4$

聚沉能力： $Na_2SO_4 > MgSO_4 > CaCl_2 > NaNO_3$



胶体稳定性的DLVO理论大意

在20世纪四十年代，前苏联学者Deijaguin和Landau与荷兰学者Verwey和Overbeek分别提出了关于各种形状粒子之间在不同的情况下相互吸引能与双电层排斥能的计算方法。他们处理问题的方法与结论有大致共同之处，因此以他们的姓名第一个字母简称为DLVO理论。

DLVO理论要点（1）给出了计算胶体质点间排斥能及吸引能的方法；（2）并据此对憎液胶体的稳定性进行了定量处理，得出了聚沉值与反号离子电价之间的关系式，从理论上阐明了Schulze-Hardy 规则



高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用

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）作用。

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，这是由于电解质压缩了溶胶粒子的扩散双电层所引起的；



高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用

2. 高分子化合物对溶胶的稳定作用

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，这种现象称为保护作用，又称之为**空间稳定性**

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。



区分几个术语

聚沉：因无机电解质的加入引起的聚集。

Coagulation

形成的聚集体较紧密，易分离，不易重新分散。

絮凝：大分子化合物引起的聚集。 **Flocculation**

形成的聚集体较松散，不易分离，易重新分散。

聚集或聚结： **aggregation**



§ 14.11 Donnan平衡和聚电解质溶液的渗透压

Donnan平衡

聚电解质溶液的渗透压



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。

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



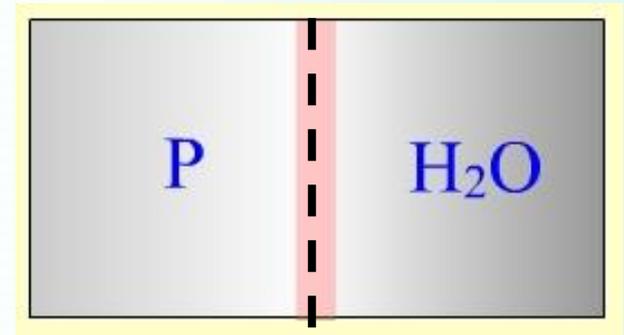
聚电解质溶液的渗透压

(1) 不电离的大分子溶液

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范霍夫公式计算，即：

$$\Pi_1 = c_2 RT$$

c_2 是大分子溶液的浓度

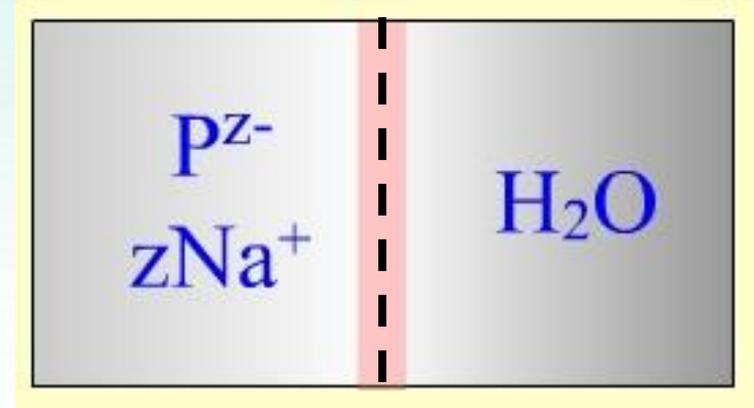


由于大分子物质的浓度不能配得很高，否则易发生凝聚，如等电点时的蛋白质，所以产生的渗透压很小，用这种方法测定大分子的摩尔质量误差太大。



(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：



蛋白质大分子的离子 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**唐南平衡**。因为渗透压只与粒子的数量有关，所以：

$$\Pi_2 = (z+1)c_2RT$$



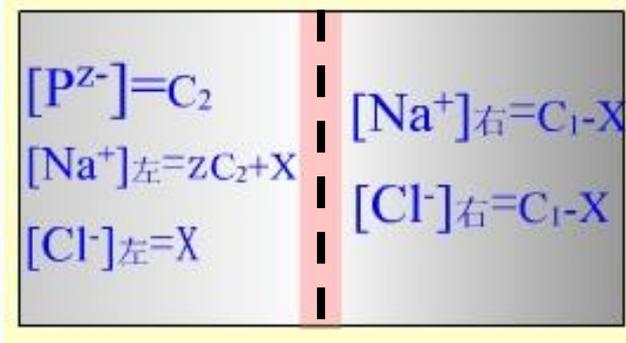
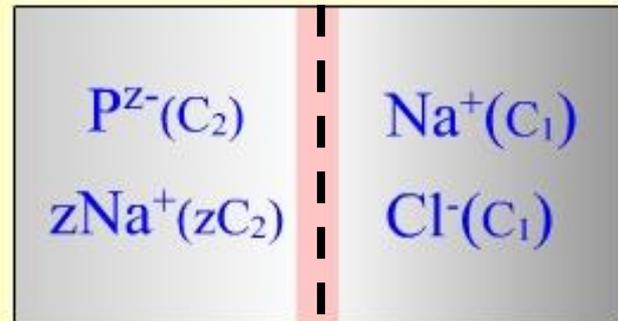
(3) 有外加电解质时的大分子溶液

在蛋白质钠盐的另一侧加入浓度为 c_1 的小分子电解质，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：

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





$$RT \ln a_{\text{NaCl,左}} = RT \ln a_{\text{NaCl,右}}$$

$$a_{\text{NaCl,左}} = a_{\text{NaCl,右}}$$

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

设所有活度因子均为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，所以：

$$\begin{aligned}\Pi_3 &= [(c_2 + zc_2 + 2x)_{\text{左}} - 2(c_1 - x)_{\text{右}}]RT \\ &= (c_2 + zc_2 - 2c_1 + 4x)RT\end{aligned}$$

将 x 代入 Π_3 计算式得：

$$\Pi_3 = \frac{zc_2^2 + 2c_2c_1 + z^2c_2^2}{zc_2 + 2c_1} RT$$



$$\Pi_3 = \frac{zc_2^2 + 2c_2c_1 + z^2c_2^2}{zc_2 + 2c_1} RT$$

(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)的情况类似:

$$\Pi_3 \approx c_2RT$$

这就是加入足量的小分子电解质后, 使得用渗透压法测定大分子的摩尔质量比较准确。



本章要求

1. 了解胶体分散系统的特有的分散程度、多相不均匀性和热力学不稳定性等三个主要基本特性。
2. 了解憎液溶胶在动力性质、光学性质和电学性质等方面的特点，以及如何应用这些特点，对憎液溶胶胶粒的大小、形状和带电情况等方面进行研究。
3. 掌握憎液溶胶在稳定性方面的特点，知道外加电解质对憎液溶胶稳定性影响的本质，会判断电解质的聚沉值和聚沉能力的大小。
4. 了解大分子溶液与憎液溶胶的异同点，了解胶体分散系统的平均摩尔质量的多种测定方法。
5. 了解凝胶的基本性质和纳米科技的基本内容和广泛的应用前景。



复习：动力学第二部分

1、三个理论模型分别在什么基础上建立，理论的主要内容，解决了什么问题，存在什么缺陷？

2、溶液反应的动力学

笼效应；溶剂对反应速率的影响；原盐效应

P258-259

3、光化学反应

光化学与热化学的区别

光化学反应动力学：初级反应速率只和入射光的强度有关，与反应物浓度无关

4、催化动力学



界面化学部分

表面张力

附加压力（杨氏方程）

弯曲液面上的蒸汽压（开尔文方程）

Gibbs吸附等温式

朗格缪尔吸附等温式（单分子层吸附理论：假设、推导过程、应用）

BET多分子层吸附等温式。。。。

接触角、润湿方程

表面活性剂的作用

会解释一些现象



胶体化学部分

胶体的结构式

胶体的性质：动力学、光学、电学性质、稳定性

聚沉值和聚沉能力分析

唐南平衡