

绪 论

一、化学研究的内容

化学是一门研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。作为一门基础科学与应用科学，化学在现代自然科学中占有十分重要的地位。

化学研究的内容很广泛，由于学科发展的需要，传统上把化学分为无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大分支学科。无机化学研究除碳氢化合物及其衍生物以外的所有元素单质和它们的化合物的组成、结构、性质、变化规律和变化过程中的能量关系。分析化学把化学与物理学、电子学、信息学等学科的方法原理相结合来研究物质的组成、含量、结构的分析原理、方法和技术。有机化学研究碳氢化合物及其衍生物，人类已发现和合成的 400 多万种化合物中，大约有 400 万种是有机物，因而有机物与人类的生存和发展息息相关。物理化学用物理学的原理和方法研究物质及其反应，以寻求物质化学性质与物理性质之间的联系，物理化学是化学的理论部分。

随着科学的发展和研究的深入，学科之间相互交叉渗透出现了许多与化学有关的边缘学科。例如它与数学、物理、天文学、地学、生物学等一级学科形成的交叉学科有计算化学、物理化学、天体化学、地球化学、生物化学等；除此以外，还有许多与二级学科形成的边缘学科，如植物化学、生物无机化学、食品化学、药物化学、细胞化学、酶化学、环境化学等等。由于化学与许多学科形成交叉的边缘学科，因此有人称化学为自然科学的中心学科。

二、无机化学和分析化学的地位和作用

1 无机化学是化学科学中发展得最早的分支学科，是其他化学分支学科的基础。无机化学中的一些基本定律、原理和实验技术在其他化学分支中得到了广泛应用，从而推动了这些学科的发展。无机化学的主要任务是将一些天然无机物加工成化工原料和化工产品，使日益增长的生产和生活需求得到满足。无机化学工业在国民经济中具有十分重要的地位，其兴衰直接关系到国家经济建设发展的快慢。

2. 分析化学是研究物质及其变化的重要方法之一，是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。在化学学科本身的发展上，以及与化学有关的各学科领域中，分析化学都起着重要的作用，例如矿物学、地质学、生理学、生物学、医学、农（林）学和许多技术学科，都要用到分析化学。任何科学研究，只要涉及化学现象，就必定要运用分析化学这一手段。

在国民经济建设中，分析化学的实用意义就更加明显。分析化学起着工业生产上“眼睛”的作用。原料、材料、中间产品和出厂成品的质量检查，生产过程的控制和管理，都需要应用分析化学。科学理论的建立、新技术与新工艺的研究和推广也常以分析结果作为重要依据，所以，常常称分析化学为科研工作的“参谋”。

在农（林）业上，植物的营养诊断，土壤肥力的测定，农药、肥料品质的评定，农林产品质量的检验，农药残留量的检测等等，都广泛地应用分析化学。

近年来，环境保护问题已经引起人们的普遍重视，对大气和水质等的连续监测，也是分析化学的任务之一。对废料、废液、废渣的处理和综合利用，也都需要分析化学。

由于科学和技术的发展，分析化学正处在变革之中。近代的科学研究和生产不仅要求测定物质的化学组成，还要求研究诸如元素的氧化态、配合态及空间分布；物质的晶体结构、表面结构及微区结构；不稳定中间体等等。这些研究拓展了分析化学的范围，大大地促进了分析化学的发展。

三、无机及分析化学与专业的关系

《无机及分析化学》包含了无机化学和分析化学两个分支的最基础的内容，是高等农林院校各相应专业一年级开设的第一门化学基础课。许多后续课程，如有机化学、物理化学、仪器分析、环境化学、环境监测、生物化学、土壤学、植物生理学、植物化学、食品化学和林产品加工分析等都要用到本课程的原理和方法。本课程是一门树立准确“量”的概念的课程，要求切实掌握分析方法及相关原理，自觉培养严谨、认真和实事求是的科学作风，提高分析和处理实际问题的能力。所以，学好本课程对于后续课程的学习和日后的实际工作都有着重要意义。

第一章 溶液和胶体

溶液是广泛存在的，因为海洋、河流和地下水是自然界最大的溶液系统。农（林）业上施肥、喷洒农药也都用到溶液。还有许多化学反应是在溶液中进行的。因此，不了解溶液的性质，很多化学问题、生物学问题就不能解决。

胶体的存在也同样普遍，现代工农业几乎都与胶体有关。再广阔一些，可以说上至天体星空，下至地壳岩石，它们都是由胶体形成的。至于土壤的形成与发展，动植物体的骨架和组织以及各种生命现象，也都与胶体密切相关。

第一节 溶液

溶液是指把一种或几种物质以分子、原子或离子的状态分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的系统。溶液是高度分散的单相系统。溶液可以分为液态溶液（如糖水、食盐水）、固态溶液（如合金）、气态溶液（如空气）。通常说的溶液指的是液态溶液，由溶质和溶剂组成。水是最常用的溶剂，故如不特殊指明，通常说的溶液即指水溶液。溶液是均匀系统，它的组成不固定，可以在很大范围内变动，而且溶液中各组分基本上还保留着原有的化学性质。从这一点看，溶液像是混合物，但在溶解过程中，往往伴随着吸热或放热现象，或有体积和颜色的改变等，说明有溶剂化等作用发生。所以可以认为溶液是介于混合物与化合物之间的一种状态。

一、溶液的浓度

在一定量溶剂或溶液中所含溶质的量叫做溶液的浓度。溶液的浓度可以用不同的方法表示，最常用的有以下几种：

1. 物质的量浓度

单位体积溶液中所含溶质的物质的量称为该物质的物质的量浓度

$$c = \frac{n}{V} \quad (1-1)$$

式中： c 表示物质的量浓度， n 表示溶质的物质的量， V 表示溶液的体积。 c 的单位常用 mol/L， n 的单位常用 mol， V 的单位常用 L。由于

$$n = \frac{m}{M} = cV$$

$$c = \frac{m}{MV} \quad (1-2)$$

式中： m 表示溶质的质量， M 表示溶质的摩尔质量。 m 常用 g 为单位， M 常用 g/mol 为单位。

2. 物质的量分数

溶液中某种组分物质的量占溶液总物质的量的分数，用符号 X 表示。如果溶液是由溶质

A 和溶剂 B 两组分所组成，则物质的量分数可表示如下

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1-3)$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-4)$$

$$X_A + X_B = 1 \quad (1-5)$$

式中： X_A 、 X_B 分别表示溶质 A 和溶剂 B 的物质的量分数， n_A 、 n_B 分别表示溶质 A 和溶剂 B 的物质的量。

3. 质量摩尔浓度

溶质的物质的量与溶剂质量的比值叫做质量摩尔浓度，用符号 b 表示

$$b = \frac{n}{m_{\text{剂}}} = \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}} m_{\text{剂}}} \quad (1-6)$$

式中： b 的单位常用 mol/kg ， $m_{\text{质}}$ 、 $m_{\text{剂}}$ 分别表示溶质、溶剂的质量，它们的单位常用 g 、 kg ， $M_{\text{质}}$ 的单位常用 g/mol 。

问题：物质的量浓度与质量摩尔浓度有何区别？

二、稀溶液的依数性

不同的溶液有不同的性质，如密度、导电性、酸碱性等，这些性质主要由溶质的本性决定，溶质不同，性质各异。但也有几种性质，如蒸气压、沸点、凝固点、渗透压，只与溶液的浓度有关，而与溶质的本性无关，这些性质叫做溶液的依数性，因为它只有当溶液很稀时才较准确，故而称为稀溶液的依数性。浓溶液的情况比较复杂，迄今尚未能建立起完整的浓溶液理论。

1. 溶液的蒸气压下降及拉乌尔定律

当温度恒定时，将一种纯液体放入密闭的容器中，该液体中一部分动能较高的分子从液体表面逸出到液面上方的空间而成为气态分子，这一过程称为蒸发。在蒸发过程进行的同时，有一部分气态分子在运动中碰到液体表面又成为液态分子，这一过程称为凝聚。随着蒸发的进行，气态分子数增多，浓度增大，凝聚速度逐渐加快，最后当蒸发速度与凝聚的速度相等时，达到动态平衡。这时液面上方的气态分子浓度不再改变，达到饱和，这时的蒸气压称为饱和蒸气压，简称蒸气压。

液体的饱和蒸气压与物质的本性有关，不同的液体在相同的条件下，饱和蒸气压不同。如在 20°C 时，水、乙醇的蒸气压分别是 2.33×10^3 、 $5.93 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。同一液体的饱和蒸气压随着温度的升高而增大。表 1-1 列出水在不同温度时的饱和蒸气压。

与液体相似，固体也可以蒸发，因而也有一定的蒸气压。在一般情况下，大多数固体的蒸气压很小。

当在纯液体（溶剂）中加入一种难挥发的物质（溶质）时，溶液的蒸气压便会下降。即在同一温度下，溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。因为难挥发溶质的蒸气压很小，可以忽略，所以溶液的蒸气压实际上是指溶液中溶剂的蒸气压。

表 1-1 在不同温度下水的饱和蒸气压

温度/(℃)	压力/(Pa)	温度/(℃)	压力/(Pa)	温度/(℃)	压力/(Pa)	温度/(℃)	压力/(Pa)
0	613	14	1600	28	3772	65	24994
1	653	15	1706	29	3999	70	31152
2	706	16	1813	30	4239	75	38537
3	760	17	1933	31	4492	80	47335
4	813	18	2066	32	4759	85	57799
5	866	19	2199	33	5025	90	70089
6	933	20	2333	34	5319	95	84526
7	1000	21	2493	35	5625	96	87658
8	1066	22	2639	40	7371	97	90924
9	1146	23	2813	45	9584	98	94283
10	1226	24	2986	50	12330	99	97736
11	1306	25	3173	55	15729	100	101325
12	1400	26	3359	60	19915	101	104987
13	1493	27	3559				

产生这种现象的原因是：由于溶质的加入降低了单位体积内溶剂分子的数目，在同一温度下，单位时间内从溶液逸出液面的溶剂分子数目减少，即蒸发速度减小，这样，蒸发与凝聚建立平衡后，溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。

法国物理学家拉乌尔 (F·M·Raoult) 依据实验结果,于 1887 年得出如下结论：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以该溶剂在溶液中的物质的量分数。这种定量关系叫做拉乌尔定律。即

$$P = P_B^{\ominus} X_B \quad (1-7)$$

式中： P 、 $P_B^{\ominus}$ 分别为溶液、纯溶剂的蒸气压。

$$X_A + X_B = 1$$

$$P = P_B^{\ominus} (1 - X_A)$$

溶液的蒸气压下降值 ΔP 为

$$\Delta P = P_B^{\ominus} - P = P_B^{\ominus} - P_B^{\ominus} (1 - X_A)$$

$$\Delta P = P_B^{\ominus} X_A \quad (1-8)$$

因此拉乌尔定律也可以这样说：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的物质的量分数成正比。

当溶液很稀时， $n_B \gg n_A$ ， $n_A + n_B \approx n_B$ ，因此

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{n_B}$$

若以水为溶剂，且溶剂水的质量为 1000 g，则 $n_B = 1000/18 = 55.5 \text{ mol}$ ，此时溶液中溶质的物质的量 n_A 近似地等于该溶液的质量摩尔浓度 b (mol/kg)。即

$$X_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{b}{55.5}$$

$$\Delta P = P_B^{\ominus} X_A = P_B^{\ominus} \frac{b}{55.5}$$

在一定温度时，纯溶剂的 $P_B^{\ominus}$ 为一常量，令

$$K = \frac{P_B^\ominus}{55.5}$$

$$\Delta P = K b \quad (1-9)$$

从 1-9 式可看出：难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降，在一定温度下，近似地与溶液的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的种类无关。这是拉乌尔定律的另一种表达形式。

2. 溶液的沸点升高

沸点是液体的蒸气压等于外压时的温度。根据拉乌尔定律，在同一温度时，溶液的蒸气压必然小于纯溶剂的蒸气压，要使溶液的蒸气压等于外界大气压，则必须升高温度，故溶液的沸点总是比其纯溶剂的高（图 1-1）。

若纯溶剂的沸点为 $T_B^\ominus$ ，溶液的沸点为 T_b ，则沸点的升高值为 $\Delta T_b = T_b - T_B^\ominus$ 。根据拉乌尔定律，溶液的蒸气压降低与质量摩尔浓度近似地成正比，而溶液沸点的升高程度又与 ΔP 成正比，故 ΔT_b 亦应与质量摩尔浓度近似成正比。即

$$\Delta T_b = K_b b \quad (1-10)$$

式中： K_b 为摩尔沸点升高常数，该常数决定于溶剂的性质，而与溶质的种类无关。摩尔沸点升高常数不能简单地看作是浓度为 1 mol/kg 时溶液的沸点升高值，因为有些溶质由于溶解度的限制不能达到 1 mol/kg 的浓度，而且溶液的浓度达到 1 mol/kg 时，已不符合拉乌尔定律。 K_b 值是由实验测得的。几种常见溶剂的 K_b 值列于表 1-2 中。

表 1-2 几种溶剂的 K_b 和 K_f 值

溶剂	沸点/($^{\circ}\text{C}$)	$K_b/(\text{K} \cdot \text{mol/kg})$	凝固点/($^{\circ}\text{C}$)	$K_f/(\text{K}/(\text{mol} \cdot \text{kg}))$
水	100	0.513	0.0	1.86
苯	80.2	2.57	5.5	5.12
醋酸	118.4	3.11	16.65	3.9
乙醇	78.5	1.20		

3. 溶液的凝固点下降

溶液的凝固点是指在一定的压力下（通常是指 101325 Pa ）溶液的蒸气压与固态纯溶剂的蒸气压相等且两相共存时的温度，水的凝固点是冰水共存达平衡时的温度，此时水和冰有相同的蒸气压。图 1-2 是水溶液的蒸气压与凝固点的关系图。图中 A、B、C 分别为固相冰、液相水和溶液的蒸气压随温度变化的曲线。随着温度的降低，液相水的蒸气压下降，当温度降低至 $T_f^\ominus$ 时，A、B 两曲线相交于 a 点，此时两相的蒸气压相等， $T_f^\ominus$ 为纯水的凝固点。由于溶液的蒸气压低于同温度时水的蒸气压，曲线 C 在 B 的下方，在 $T_f^\ominus$ 时 A、C 曲线不会相交，只有当温度继续下降至 T_i 时，C 曲线才能相交于 b 点，两相的蒸气压才相等， T_i 为溶液的凝固点。溶液凝固点的降低值 $\Delta T_f = T_f^\ominus - T_i$ 。溶液的凝固点下降与溶液的沸点升高一样，也是由溶液的蒸气压下降所引起的。同样地，溶液的凝固点下降与溶液的质

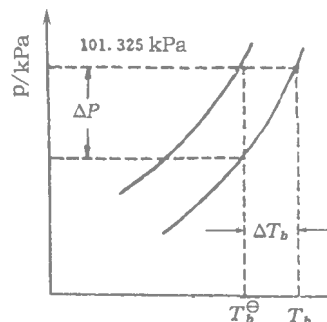


图 1-1 沸点升高

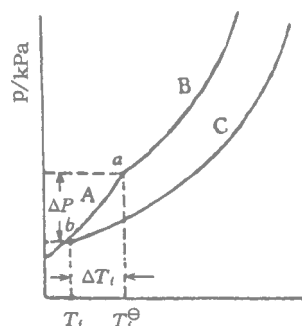


图 1-2 凝固点下降

量摩尔浓度近似成正比, 即

$$\Delta T_f = K_f b \quad (1-11)$$

式中: K_f 称为摩尔凝固点下降常数, K_f 与 K_b 一样和溶质的种类无关, 只随溶剂的不同而异。常见的几种溶剂的 K_f 值也列于表 1-2。

利用 K_f 、 K_b 及拉乌尔定律, 可以从溶液的沸点上升和凝固点下降测定一些物质的分子量。在实际工作中由于凝固点的测定比较简便、准确, 而有些物质特别是有机化合物在高温时不稳定, 容易发生分解, 因此用凝固点的降低来进行测定应用比较广泛。

例 1-1 某含氮的有机物 90 mg 溶解于 12 g 水中, 测得凝固点比纯水降低了 0.233 K, 计算该化合物的摩尔质量。

解: 设该有机物的摩尔质量为 M , 由

$$\Delta T_f = K_f b = K_f \frac{m_{\text{质}}}{M_{\text{质}} m_{\text{剂}}}$$

$$M_{\text{质}} = \frac{K_f m_{\text{质}}}{\Delta T_f m_{\text{剂}}}$$

水的 $K_f = 1.86 \text{ K}/(\text{mol} \cdot \text{kg})$ $m_{\text{质}} = (90 \times 10^{-3}) \text{ g}$ $m_{\text{剂}} = 12 \text{ g}$; $\Delta T_f = 0.233 \text{ K}$

$$M = \frac{1.86 \times 90 \times 10^{-3}}{0.233 \times 12} = 0.0599 \text{ kg/mol} = 59.9 \text{ g/mol}$$

该含氮有机物的摩尔质量为 59.9 g/mol。

溶液的凝固点下降有广泛的应用: 在严寒的冬天, 汽车水箱可能会因水结冰而破裂, 在水中加入甘油或乙二醇等物质, 就可降低水的凝固点, 防止结冰。实验室中常用盐和冰的混合物作制冷剂获得低温。例如一份食盐和三份碎冰的混合物可使温度降低至 -20°C 。这是因为盐溶解在冰表面的水中成为溶液, 溶液的蒸气压低于冰的蒸气压, 使冰融化, 冰在融化过程中吸收大量的热, 使温度降低。

4. 溶液的渗透压

如果用一种具有选择性的只能让溶剂分子通过的薄膜一半透膜把水和蔗糖隔开 (图 1-3)。开始时让半透膜两侧的液面高度相等, 经过一段时间以后, 水通过半透膜进入溶液, 使溶液的液面升高。若将半透膜两侧换成浓度不同的蔗糖溶液, 则会发现稀溶液里的水通过半透膜进入浓溶液, 使溶液的液面上升。这种只有溶剂分子通过半透膜自动扩散的过程叫做渗透。

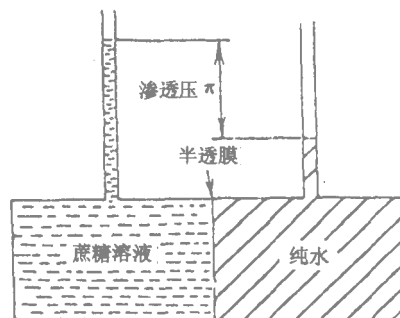


图 1-3 产生渗透压示意图

渗透现象的产生是由于半透膜两侧与膜接触的溶剂分子数不相等引起的。因为溶剂水分子能自由通过半透膜, 而溶质分子不能通过。所以水分子从纯水向蔗糖溶液方向渗透的速度快, 即单位时间内通过的水分子数目较多, 因此溶液液面不断升高, 溶液一侧水的静压渐渐增加。其结果使溶液一侧水分子渗入纯水的速度渐渐增快, 当这种压力增加到一定值时, 恰好使半透膜两侧水分子的渗透速度相等, 渗透达到动态平衡, 溶液的液面也就不再上升。此时半透膜两侧的水位差所显示的静压力的大小称为溶液的渗透压。渗透压也可定义为: 使通过半透膜的渗透作用停止而必须向溶液施加的最小

额外压力。

渗透压是溶液的一种性质，不同的溶液表现出不同程度的渗透压。产生渗透压的必要条件是：(1) 有半透膜的存在；(2) 被半透膜隔开的液体的浓度不相等。当半透膜外是纯溶剂时，渗透作用最强，当半透膜外是稀溶液时，渗透作用便相应减弱，半透膜两边的溶液浓度差越大，渗透压越大。如膜内外溶液浓度相等时，渗透作用便不会发生，这种渗透压相同的溶液称为等渗溶液。

1886 年荷兰的范特荷夫 (vant Hoff) 总结了渗透压的许多实验结果，提出了稀溶液的渗透压与绝对温度及浓度的关系与理想气体方程相似。即

$$\pi V = nRT \text{ 或 } \pi = cRT \quad (1-12)$$

式中： π 为溶液的渗透压， V 是溶液的体积， n 是溶液中所含溶质的物质的量， R 是气体常量，其常用值为 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ， T 为热力学温度， c 是溶液的物质的量浓度。

从式 (1-12) 可以看出，在一定温度下，溶液的渗透压与溶液中所含溶质的数目成正比，而与溶质的本性无关。实验证明，即使是蛋白质这样的大分子，其溶液的渗透压与其他小分子一样，是由它们的质点数决定的，而与溶质的性质无关。

利用范特荷夫公式，可用测定溶液渗透压的办法求算溶质的分子量。

例 1-2 在 278 K ， 1 L 溶液中溶解了某种蛋白质 18.4 g ，测得该溶液的渗透压为 533 Pa ，计算该蛋白质的摩尔质量。

解：由于
$$\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV}$$

因此
$$M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{18.4 \times 8.314 \times 10^3 \times 278}{533 \times 1} = 7.98 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

渗透现象对于生物的生理活动有十分重要的意义。植物的细胞壁内有一层原生质膜，起着半透膜的作用，而细胞液则是一种溶液。植物体内水分的传导，植物组织的撑紧状态都与渗透压有关。土壤溶液的渗透压与植物细胞液渗透压的比值对植物的生长和发育有很大关系，只有当植物根系细胞液的渗透压大于土壤溶液的渗透压时，植物才能正常生长。植物根系细胞液的渗透压一般为 $405 \sim 2030 \text{ kPa}$ ，黑钙土的土壤溶液的渗透压约为 253 kPa ，而盐碱土的渗透压可高达 1300 kPa ，所以，盐碱土不利于植物生长，它使植物根部吸水困难，甚至使植物体内水分外渗，造成生理干旱。施肥不当，造成土壤溶液局部浓度过大，也会使植物枯萎。动物血液中的血球在水中或在很稀的溶液中时，水会渗入血球使之膨胀或破裂，这种情况叫做溶血。当动物需要输液补充水分时，应使用质量分数为 0.90% 的生理盐水（等渗溶液），而不能用纯水。

依数性与溶液浓度的定量关系只适用于难挥发、非电解质稀溶液，在浓溶液中，由于浓度大，溶质的质点数多，溶质粒子间的相互影响大，因此情况比较复杂，简单的依数性的定量关系就不适用了。在电解质溶液中，由于电解质的电离，产生的阴阳离子相互牵制，相互影响，使稀溶液依数性的定量关系发生很大的偏离，不过仍可作一些定性的比较。

例 1-3 按沸点从高到低的顺序排列下列各溶液。

- (1) 0.1 mol/L HAc (2) 0.1 mol/L NaCl (3) 1 mol/L 蔗糖
(4) 0.1 mol/L CaCl_2 (5) 0.1 mol/L 葡萄糖

解：在一定体积的溶液中，粒子数目越多，即粒子浓度越大，沸点越高。电解质的粒子数目较相同浓度的非电解质多，强电解质的粒子数较相同浓度的弱电解质多，因此，粒子

浓度由大到小的顺序为：(3) > (4) > (2) > (1) > (5)，沸点顺序与此相同。

三、强电解质溶液

1. 电解质溶液依数性的偏差

稀溶液的依数性只适用于难挥发非电解质的稀溶液，对于电解质溶液会产生很大的偏差。例如 0.1 mol/kg 的氯化钠溶液，实验测得其凝固点降低值为 0.349 ℃，比理论计算值(按质量摩尔浓度计算) 0.186 ℃ 大了 0.89 倍，其蒸气压的下降，沸点上升和渗透压的数值也比理论计算值大得多。同一种电解质溶液浓度越稀，依数性的偏差越大。表 1-3 列出几种电解质不同浓度的水溶液实验值与理论计算值的比值 i 。

表 1-3 几种电解质不同浓度水溶液的 i 值

浓度 (mol/kg)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
HCl	1.99	1.98	1.97	1.94	1.92
KCl	1.98	1.96	1.94	1.89	1.86
K ₂ SO ₄	2.90	2.90	2.80	2.74	2.44

由表 1-3 可以看出，随溶液浓度的变小， i 值渐趋近于某一极限值，像 HCl、KCl 这种由一价阳离子和阴离子组成的 AB 型电解质 i 值以 2 为极限；而由一价阳离子和二价阴离子组成的 A₂B 型电解质， i 的极限值为 3。

根据上述实验事实，瑞典化学家阿伦尼乌斯提出了电离学说，认为电解质溶于水时，可以离解成阴、阳两种离子，所以 i 值总是大于 1，由于离解的程度不同， i 值总是小于全部离解时质点所应增加的倍数 (2, 3, …)。按照电离学说，0.1 mol/kg NaCl 溶液若全部电离， ΔT_f 应该是 0.372，若不电离 ΔT_f 为 0.186，由此得出 NaCl 在水中没有完全电离即电离度小于 100 %。根据近代物质结构理论，NaCl、KCl、K₂SO₄ 等是强电解质，在晶体中以离子状态存在，在水中应该全部电离为离子。即电离度为 100 %，是什么原因造成电解质溶液电离不完全的现象呢？1923 年德拜 (Debye P. J. W) 和休克尔 (Hückel E) 提出了以离子互吸为核心内容的强电解质理论，下面对其作简单介绍。

2. 强电解质溶液理论简介

德拜和休克尔确认强电解质在水溶液中是完全电离的，但由于带电子子间的相互作用，每个离子都被异号电荷的离子所包围，形成‘离子氛’ (图 1-4)。阳离子附近有较多的阴离子，阴离子附近有较多的阳离子，这样，离子在溶液中并不完全自由。假如让电流通过电解质溶液，这时，阳离子向阴极移动，但它的‘离子氛’却向阳极移动。这样离子的速度显然就比假定没有离子氛时的离子慢些，因此就产生一种电离不完全的表面现象。

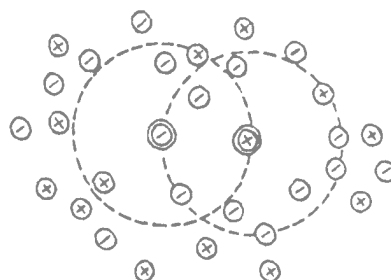


图 1-4 离子氛示意图

可见，强电解质电离度的意义和弱电解质不同：弱电解质的电离度表示了电离分子的百分数；强电解质的电离度仅仅反映溶液中离子间相互牵制作用的强弱程度。因此，强电解质

的电离度称为“表观电离度”。

3. 活度、活度系数和离子强度

为了定量描述强电解质溶液中离子间的牵制作用，引入了活度的概念。单位体积电解质溶液中，表观上所含有的离子浓度称为活度。活度 a 与实际浓度的 c 关系为

$$a = f c \quad (1-13)$$

式中： f 为活度系数（ f 也用 γ 表示），是量纲为 1 的纯数，它反映了电解质溶液中离子相互牵制作用的大小，溶液浓度越大，离子电荷越多，离子间的牵制作用越大， f 也就越小。 f 越小，活度和浓度间的差距越大； f 越大，活度和浓度间的差距就越小。当溶液极稀时，离子间相互作用极微 $f \rightarrow 1$ ，这时， a 与 c 基本趋于一致。

某离子的活度系数，不仅受它本身浓度和电荷的影响，还受溶液中其他离子的浓度及电荷的影响，为了说明这些影响，引入“离子强度”的概念。离子强度 I 的定义为

$$I = \frac{1}{2} (c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + c_3 Z_3^2 + \dots) \quad (1-14)$$

式中： I 为离子强度， c_1 、 c_2 、 c_3 … 和 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 … 等分别表示各离子的浓度及电荷数（绝对值）。离子强度是溶液中存在的离子所产生的电场强度的量度。它仅与溶液中各离子的浓度和电荷有关，而与离子本性无关。

例 1-4 计算 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L CaCl_2 混合溶液的离子强度。

$$\begin{aligned} \text{解：} \quad I &= \frac{1}{2} (c_{\text{H}^+} Z_{\text{H}^+}^2 + c_{\text{Ca}^{2+}} Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2 + 0.3 \times 1^2) = 0.4 \end{aligned}$$

德拜和休克尔从静电理论和分子运动论出发，得出在 25 °C 的水溶液中，当 $I \ll 1$ 时，活度系数与离子强度的近似公式

$$\lg f = -0.509 Z_+ Z_- \sqrt{I} \quad (1-15)$$

式中： Z_+ 、 Z_- 分别为阳、阴离子所带电荷数的绝对值。

从 (1-15) 式可以看出离子强度 I 越小，活度系数 f 越大，离子的电荷数越少， f 值越大。

电解质溶液的浓度与活度之间一般是有差别的，严格说都应该用活度进行计算，但对于离子强度较小的稀溶液，由于 f 接近于 1，若对结果的准确度要求不很高，为简便起见，通常就用浓度代替活度来进行有关计算。

问题：1. 什么是稀溶液的依数性？浓溶液和强电解质是否也有依数性？为什么？

2. 浓度均为 0.1 mol/L 的 KCl、 K_2SO_4 、NaAc 和蔗糖溶液，哪一种溶液的渗透压最大？哪一种溶液最先结冰？

* 第二节 胶体

一、分散系统

在自然界和生产实践中，经常遇到的并不是纯的气体、液体或固体，而多数为一种或几

种物质分散在另一种物质之中所构成的系统，奶油和蛋白质分散在水中形成的牛奶，染料分散在油中形成的油漆和油墨，各种矿物分散在岩石中形成的矿石等，这些都称为分散系统。系统中被分散的物质称为分散质（或分散相），包含分散质的物质称为分散剂（或分散介质）。上述分散系统中，水滴、奶油、蛋白质、染料、各种矿物是分散质，而空气、水、油、岩石则是分散剂。

1. 分散系统的分类

按分散相粒子直径的大小，可将分散系统分为 3 类，其分类标准及主要特性列于表 1-4。

表 1-4 分散系统按分散相颗粒大小的分类

类型	分散质颗粒直径	主要特征
小分子（离子） 溶液	$< 1 \text{ nm}$	颗粒能通过半透膜，扩散快，普通显微镜及超显微镜下不可见
胶体溶液 高分子溶液	$1 \sim 100 \text{ nm}$	颗粒能通过普通滤纸，不能通过半透膜，扩散慢，普通显微镜不可见，超显微镜可见
粗分散系统	$> 100 \text{ nm}$	颗粒不能通过滤纸，不扩散，普通显微镜可见

当然，按颗粒大小来分类不是绝对的，例如某些物质在粒子直径大到 500 nm 的情况下，还可以表现出胶体的性质。

高分子溶液分散相粒子的直径也在胶体范围，因而具有溶胶的某些特性，但其分散相粒子是单个的分子，对分散剂有强烈的亲和能力，分散相粒子与分散剂间无界面存在，具有均相性，这又与溶液相似。所以，高分子溶液又称为亲液溶胶，而将难溶性固体分散在水中形成的胶体称为憎液溶胶。

按照分散相与分散介质的聚集状态进行分类，溶胶分散系统可分为 8 类（表 1-5），其中最重要的是溶胶和乳浊液，它们与工农业生产及科学研究关系甚为密切，下面将讨论这两种分散系统。

表 1-5 按分散相和分散介质的聚集状态对溶胶分散系统的分类

分散相	分散介质	系统名称、实例
液	气	气溶胶，如雾
固	气	气溶胶，如烟、尘
气	液	泡沫，如肥皂泡
液	液	乳浊液，如牛奶，原油
固	液	溶胶，悬浮液，如油漆，泥浆
气	固	固体泡沫，如泡沫塑料，浮石
液	固	珍珠，某些宝石
固	固	固溶胶，合金，有色玻璃

2. 分散度和比表面

胶体分散系统和粗分散系统都是多相系统，分散相与分散介质之间存在相界面。但是，两种分散系统分散程度不同，很多性质都不相同。分散程度简称分散度，常用单位体积物质的表面积来表示，称为比表面。若以 V 表示物质的总体积， S 表示总表面积， S_0 表示比表面，则有

$$S_c = \frac{S}{V}$$

一个立方体,若边长为 L ,体积就为 L^3 ,总表面积为 $6L^2$,则比表面 S_0 为

$$S_0 = \frac{6L^2}{L^3} = \frac{6}{L}$$

显然,立方体的边长 L 越小,比表面 S_0 越大。若将一个边长为 1cm 的立方体分割成胶体分散相的大小,即边长为 $1 \times 10^{-6}\text{cm}$,可得到 1×10^{18} 个小立方体,总表面积可达 600m^2 ,比表面为 $6 \times 10^6\text{cm}^{-1}$ 。由此可见,胶体分散系统的比表面是相当大的,它是一个高度分散的多相系统,分散相与分散介质之间存在着巨大的相界面,因此,将表现出一系列特殊的表面现象,这些表面现象使溶胶具有不同于其他分散体系的特征。

问题:分散系统有些什么类型?为什么说胶体是高度分散的多相系统?

二、表面现象

任何一个相,其表面分子与内部分子所具有的能量是不相同的,以图 1-5 所示的纯液体及其蒸气为例,虚线圆圈代表分子的引力范围。在液体内部的分子 A,因四面八方均有同类分子包围着,所受周围分子的引力是对称的,可以相互抵消而合力为零,因此它在液体内部移动时并不需要消耗功。但表面上的分子 B 及靠近表面的分子 C,其情况就与分子 A 大不相同。由于下面密集的液体分子对它的引力远大于上方稀疏气体分子对它的引力,所以不能相互抵消,这些力的合力垂直于液面而指向液体内部,亦即液体表面分子受到向内的拉力。因此,在没有其他作用力存在时,液体都有缩小其表面积而呈球形的趋势,因为球形的比表面最小。相反,如果要扩展液体的表面,即把一部分分子由内部移到表面上来,则需要克服向内的拉力而消耗功。可见表面分子比内部分子有更高的能量。

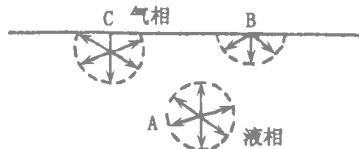


图 1-5 相界面与相内的分子受力情况

在一定的温度与压力下,对一定的液体来说,扩展表面所需消耗的功 W 应与增加的表面积 ΔS 成正比。即

$$W = -\sigma \Delta S \quad (1-16)$$

由 (1-16) 式看出, σ 的物理意义是:在恒温恒压下增加单位表面积所引起的系统能量的增量。 σ 也就是单位面积上的分子比相同数量的内部分子多余的能量,因此称 σ 为比表面能,单位为 J/m^2 。由于 J 可化为 $\text{N} \cdot \text{m}$,所以 σ 的单位又可为 N/m ,因此 σ 也可称为“表面张力”。一种物质的比表面能与表面张力数值上完全一样,量纲也一样,但物理意义有所不同,表面张力的物理意义是:沿着与表面相切的方向垂直作用于表面上任意单位长度线段的表面紧缩力。二者是从不同角度看待问题的结果。

表面张力的大小与物质的种类、共存另一相的性质,以及温度压力等因素有关。对于纯液体来说,共存的另一相一般指空气或其饱和蒸气。一些纯液体在常压, 298K 时的表面张力列于表 1-6。

表 1-6 298 K 时几种常见液体的表面张力

液体	表面张力/(mN·m)	液体	表面张力/(mN/m)
水	72.8	乙醇	22.3
苯	28.9	甲烷	21.8
四氯化碳	26.9	正己烷	18.4
丙酮	23.7	乙醚	16.9

固体的表面分子与液体情况一样，比内部分子有较高的能量。当固体或液体逐渐被分散时，总表面积逐渐增大，所需要做的功也随之增多，当达到高度分散时，所需要做的功已相当可观。例如将 1 g 水分散成半径为 10^{-7} cm 的小球时，表面积为 3×10^7 cm²，需要做功 220 J，相当于这 1 g 水温度升高 50 ℃ 所需供给的能量。显然这是一个不容忽视的数值，它将使系统处于能量较高的不稳定状态。由于巨大表面的高能系统是不稳定的，都有自动地向减小能量的方向转变的倾向，可以通过减小表面积或降低表面张力来达到此目的。例如，放置较长时间，溶液中的晶粒会慢慢长大；液体对固体的润湿及固体表面的吸附等，均能使系统表面的能量降低。

固体具有从溶液中吸附溶质的特性，这一特性对溶胶的形成具有重要意义。

固体在溶液中的吸附，简单讲，可以分为两种不同类型，即选择吸附和离子交换吸附。

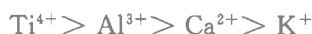
1. 选择吸附

固体在溶液中的吸附比较复杂，被吸附的物质可以是溶质，也可以是溶剂。溶剂被吸附得愈多，对溶质的吸附就愈少。一般规律是：固体吸附剂优先选择吸附与其极性和结构相似的物质，即“相似相吸”。例如：活性炭对色素水溶液的脱色比对色素苯溶液的脱色要好；因为非极性的活性炭对极性水分子的吸附很少，故吸附非极性的色素强；而对色素的苯溶液，由于活性炭对非极性的苯吸附得多，故对色素的吸附就少，脱色就不好。

如果溶质是电解质，由于电解质的电离，溶液中存在正、负离子，发生的是离子吸附，离子吸附常常是不可逆的。而且固体对阴阳离子的吸附能力也是不相同的，吸附剂常优先吸附其中的一种，称为离子选择吸附，至于固体在什么情况下吸附阳离子，什么情况下吸附阴离子，这主要由固体与电解质的种类及性质来决定。一般可以认为：固体吸附剂常常是优先吸附固体晶格上的同名离子或化学成分相近，结晶结构相似的物质的离子。例如：固体碘化银在硝酸银溶液中，则选择吸附同名离子 Ag^+ ，使固体表面带正电荷， NO_3^- 离子留在溶液中；若在 KI 溶液中，则选择吸附 I^- 离子而使固体表面带负电荷，带正电荷的 K^+ 离子留在溶液中，又如， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体在 FeCl_3 水溶液中，就很容易吸附 FeCl_3 水解产生的与其结构相似的 FeO^+ 离子而带正电荷。

2. 离子交换吸附

固体吸附剂从溶液中选择吸附某种离子后，溶液中的部分反号离子受到带电固体表面足够大的静电引力作用而紧靠固体表面形成一个吸附层，由于这部分反号离子与固体表面的吸附离子结合较不牢固，可以被其他同电荷离子等量地取代下来，这种吸附称为离子交换吸附。离子交换吸附是可逆过程，遵循化学平衡原理，浓度大的离子可以交换浓度小的离子。除此之外，离子的交换能力还与离子带的电荷数及离子半径大小有关。离子带的电荷数越多，交换能力越强，例如



同价离子半径越大，离子交换能力越强，例如一价碱金属离子交换能力的顺序为



对于一价阴离子，实践证明 CNS^- 离子较卤素离子交换能力强，其交换能力顺序为



这些均与离子的水化程度有密切关系。

离子交换吸附在工农业生产以及科学研究中应用极为广泛。在化工生产及化学实验室里，常常应用离子交换树脂做吸附剂来净化水和分离提纯某些电解质。离子交换树脂是人工合成的高分子有机化合物，一般分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类，阳离子交换树脂分子结构中，一般都含有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等基团，基团上的 H^+ 离子可与水中的阳离子进行交换；阴离子交换树脂分子结构中一般都含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 等基团，在水中能形成羟胺 $-\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ，基团上的 OH 能与水中的阴离子进行交换，其过程可以表示如下



例如去离子水的制取，就是先将天然水通过装有阳离子交换树脂的交换柱，水中的阳离子被交换吸附在树脂上，交换出来的 H^+ 离子进入水中，而后再通过装有阴离子交换树脂的交换柱，水中的阴离子被交换吸附在另一树脂上，交换出来的 OH^- 离子进入水中并与水中交换下来的 H^+ 等量地结合成水分子，便可得到无杂质的去离子水。在实验室里，去离子水可以代替蒸馏水使用。离子交换树脂在使用过程中，会逐渐失去交换能力，但可通过化学处理，即阳离子交换树脂用强酸洗涤，阴离子交换树脂用氢氧化钠溶液洗涤，可以再生



问题：表面现象是指什么？

三、溶胶的性质

溶胶的性质包括光学性质、动力学性质和电学性质 3 个方面。

1. 溶胶的光学性质

在暗室中让一束经聚集的强光通过溶胶时，从垂直于入射光前进的方向观察，可以看到溶胶中出现一个浑浊发亮的光锥，这种现象称为丁铎尔效应（图 1-6）。丁铎尔效应的实质是由于溶胶粒子强烈散射光的结果。当光束投射到一个分散系统上时，可以发生光的吸收、反射、散射和透射等，究竟产生哪一种现象，则与入射光的波长（或频率）、分散相粒子的大小有密切关系。当入射光的频率与分散相粒子的振动频率相同时，主要发生光的吸收，如有颜色的真溶液；当入射光束与系统不发生任何相互作用时，则发生透射，如清晰透明溶液；当入射光的波长小于分散相粒子的直径时，则发生光反射现象，使系统呈现浑浊，如悬浊液；当入射光的波长略大于分散相粒子的直径时，则发生光散射现象，如溶胶系统。可见光的波长在 $400 \sim 740 \text{ nm}$ 范围，胶粒的大小在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围，因此，当可见光束投射于溶胶系统时，会发生光的散射现象。

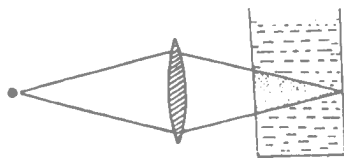


图 1-6 丁铎尔效应

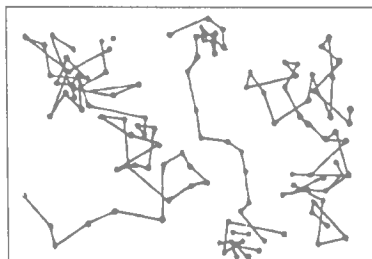


图 1-7 布朗运动示意图

2. 溶胶的动力学性质

在超显微镜下观察胶体溶液，可以看到代表胶体粒子的发光点在介质中间不停地作不规则的运动，这种运动称为布朗（Brown）运动，如图 1-7 所示。超显微镜利用溶胶粒子对光的散射现象设计而成，是具有强光源、暗视野的目视显微镜，其分辨能力比普通显微镜大 200 多倍。布朗运动是溶胶分散系统的重要动力学特性之一，它并非由于外力的推动所致，而是介质分子的热运动和胶体粒子的热运动的综合表现。

在分散系统中，分散介质分子均处于无规则的热运动状态，它们可以从四面八方不断地撞击悬浮在介质中的分散相粒子。对于粗分散系统的粒子来说，在某一瞬间可能受到的撞击达千百次，从统计的观点来看，各个方向上所受撞击的概率应当相等，合力为零，所以不能发生位移，即使是在某一方向上遭受撞击的次数较多，但由于粒子的质量较大，发生的位移并不明显，故无布朗运动。对于胶体分散相粒子来说，由于它的大小比粗分散系统的粒子要小得多，因而介质分子从各个方向对它的撞击次数相应的也要少得多，在各个方向上所受到的撞击力不易完全抵消，它们在某一瞬间从某一方向受到较大冲量，而在另一瞬间又从另一方向受到较大的冲量，这样就使得溶胶粒子发生不断改变方向、改变速度的不规则运动，即布朗运动。胶粒本身也具有热运动。在小分子分散系统中，由于分散相粒子的大小与分散介质的分子大小相近，故只具有热运动而无布朗运动。

胶体粒子的布朗运动必然导致溶胶具有扩散作用。但由于胶体粒子质量比普通分子的质量大得多，因此，溶胶的扩散速度比普通溶液要小得多。

由于重力作用，悬浮在分散介质中的胶体粒子有向下沉降的趋势，沉降的结果将使底部粒子浓度增大，造成上下粒子浓度的不均匀，与此同时，布朗运动引起的扩散作用，又可使底部的粒子向上浮，力图使粒子趋于均匀，两者之间存在着相互竞争，当沉降速率与扩散引起的上浮速率相等时，在一定高度的粒子浓度不再随时间而改变，这种状态就称为沉降平衡。溶胶粒子的沉降和扩散均很慢，要达到沉降平衡往往需要很长的时间。

由布朗运动引起的扩散作用在一定程度上可以抵消胶粒受重力作用而引起的沉降，使溶胶具有一定的稳定性，称为溶胶的动力学稳定性。

3. 溶胶的电学性质

在外电场的作用下，分散相与分散介质发生相对移动的现象，称为溶胶的电动现象。电动现象主要有电泳和电渗。

(1) 电泳 在电解质溶液中插入两根电极，接通直流电，就发生离子的定向迁移，即阳离子移向负极、阴离子移向正极。在如图 1-8 所示的电泳管中先后加入溶胶（如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶）和 NaCl 溶液，在电泳管的两个管中插入两个电极，并通以直流电，就可以看到胶体粒子

向电极的某个方向移动,使电泳管一侧溶胶的界面下降,另一侧溶胶的界面上升。在外电场作用下,带电的固体分散相粒子在液体介质中作定向移动的现象称为电泳。溶胶能产生电泳,说明胶体粒子带有电荷。根据胶体粒子在电泳时移动的方向,就可以确定它们所带的电荷符号。带正电荷的胶粒电泳时移向负极,带负电荷的胶粒电泳时移向正极。

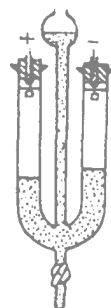


图 1-8 电泳管

研究溶胶的电泳现象不仅有助于了解溶胶粒子的结构及电学性质,而且电泳现象在生产和科研中也有很多应用。例如根据不同蛋白质分子、核酸分子电泳速度的不同对它们进行分离,已成为生物化学中的一项重要实验技术。又如利用电泳的方法使橡胶的乳状液凝结而浓缩;利用电泳使橡胶电镀在金属模具上,可得到易于硫化、弹性好及拉力强的产品。

(2) 电渗 电渗与电泳现象相反,将固相粒子固定不动而使液体介质在电场中发生定向移动的现象称为电渗。把溶胶充满在具有多孔性物质如棉花或凝胶中,使胶体粒子被吸附而固定,用如图 1-9 所示的电渗仪,在多孔性物质两侧施加电压之后,可以观察到电渗现象。如果固体带正电而液体介质带负电,则液体向正极所在一侧移动。观察侧面的刻度毛细管中液面的升或降,就可清楚地分辨出液体移动的方向。工程上利用电渗使泥土脱水。

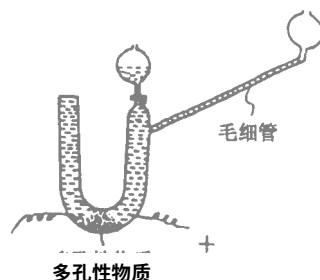


图 1-9 电渗仪

电泳和电渗现象是胶粒带电的最好证明。胶粒带电是溶胶能保持长期稳定的重要因素之一。胶粒是怎样带电的呢?胶粒带电的原因主要有两种情况。

一是溶胶系统是高度分散的多相系统,具有巨大的表面积,因此胶粒有选择吸附介质中某种离子的特性,从而使胶粒周围带上一层电荷。例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,常常用 FeCl_3 水解制备,水解反应为



由于水解是分步进行的,因此,除 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 外还有 FeO^+ 离子产生



当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分子聚集到胶体粒子的大小时,就会选择吸附与其结构相似的 FeO^+ 离子而使胶粒带正电荷。

又如 As_2S_3 溶胶是用亚砷酸和 H_2S 气体制备的,制备反应为



溶液中过量的 H_2S 电离,产生 HS^- 离子



As_2S_3 粒子容易吸附 HS^- 离子而使胶粒周围带负电。

另一个原因是有些胶粒与分散介质接触时,固体表面分子会发生电离,使这一种离子进入液体而本身带电。例如硅酸溶胶粒子是由很多 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 组成的,表面上的 H_2SiO_3 分子发生电离





HSiO_3^- 、 SiO_3^{2-} 离子留在晶格上不能离开胶粒表面，而 H^+ 离子可以离开胶体粒子自由地进入分散介质中，结果就使胶粒带负电荷，生成负电溶胶。再如肥皂本身可以电离出 Na^+ 离子和脂肪酸根离子， Na^+ 离子离开分散相表面进入溶液中，而硬脂酸根离子留在胶体粒子上，因此肥皂溶胶也是负电溶胶。

问题：1. 溶胶有些什么性质？

2. 真溶液和粗分散系统有无丁铎尔现象？为什么？

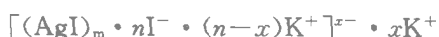
3. 什么叫电泳？什么叫电渗？二者有何区别？

四、胶团结构

因胶粒带有电荷，则分散介质一定带有相反电荷，这样才能使整个溶胶保持电中性。而处在分散介质中的反电荷离子（简称反离子或异电离子），由于受到胶粒表面带电离子（称为电势离子）的静电引力作用，环绕在胶粒周围，并在固液界面间形成双电层。在溶液中的反离子一方面受到胶粒表面的电势离子的引力，力图把它们拉向表面；另一方面，离子本身的热运动使它们离开表面扩散到溶液中去，这两种效应的结果，使靠近表面处反离子浓度最大，随着与表面距离的增大，反离子浓度逐渐变小，形成扩散层。基于上述情况，可以认为胶团是由胶核和周围的扩散双电层所构成。扩散双电层又分内外两层，内层叫吸附层，外层叫扩散层。胶核是由许多分子、原子或离子形成的固态微粒，胶核常具有晶体结构，它是胶团的核心部分，固体微粒可以从周围的介质中选择性地吸附某种离子，或者通过表面分子的电离而使之成为带电体。带电的胶核与介质中的反离子存在着静电引力作用，使一部分反离子紧靠在胶核表面与电势离子牢固地结合在一起，形成吸附层，另一部分反离子则呈扩散状态分布在介质中，即为扩散层。吸附层与扩散层的分界面就称为滑动面，滑动面所包围的带电体，称为胶粒。溶胶在外加电场作用下，胶粒向某一电极移动；而扩散层的反离子与介质一起则向另一电极移动。胶粒和扩散层结合在一起就形成电中性的胶团。

现以 AgI 溶胶为例来进一步说明胶团的结构。前已说明，胶核优先吸附其结构组成相似的离子。所以在制备 AgI 过程中，若 AgNO_3 过量，则胶核优先吸附 Ag^+ 而带正电；若 KI 过量，则胶核优先吸附 I^- 而带负电。如果是前一种情况，那么，由 m 个 AgI 分子组成的胶核，选择吸附 n 个 Ag^+ 而带正电，除 n 个 Ag^+ 外，一部分反离子 $(n-x)\text{NO}_3^-$ 也会进入吸附层，而另一部分反离子 $x\text{NO}_3^-$ 则分布在扩散层中。整个胶团结构可以用图 1-10 表示。

如果是后一种情况， AgI 的胶团结构式则可写成



这两种胶团的结构示意图，如图 1-11

所示。再如 SiO_2 溶胶，当 SiO_2 微粒与水接

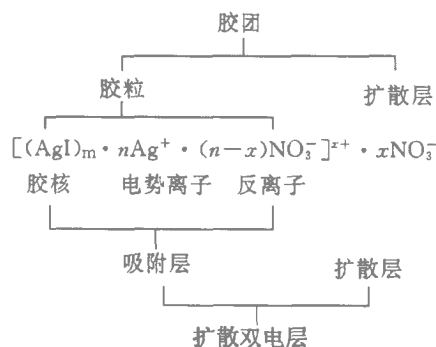


图 1-10 AgI 胶团结构 (Ag^+ 过量)