

第十章 胶体化学

一、基本公式

1. 布朗运动公式: $\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r}}$

2. 球型粒子的扩散系数: $D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$

3. 雷利公式 $I = \frac{9\pi^2 V^2 c}{2\lambda^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \alpha) I_0$

4. 电泳速度 $u = \frac{\zeta \varepsilon E}{k\pi\eta}$

5. 唐难平衡渗透压公式 $\pi_3 = RT(Zc^2 + 2bc + Z^2 c^2)/(zc + 2b)$

6. 大分子稀溶液渗透压公式 $\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + A_2 c$

7. 贝林高度分布公式 $\ln(c_2/c_1) = -Mg(1 - \rho_0/\rho_p)(h_2 - h_1)/RT$

二、胶体化学

特征: 高度分散性、多相性、热力学不稳定性。

1. 溶胶的性质

(1) 光学性质, 丁达尔效应; (2) 动力学稳定性; (3) 电学性质

2. 胶团结构

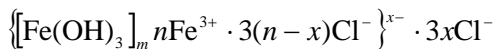
胶团=胶粒+扩散层反离子; 胶粒=胶核+吸附离子+紧密层反离子

3. 溶胶的稳定和聚沉

三、习题

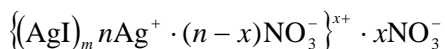
12.10 写出 FeCl_3 水解制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶团结构。已知稳定剂为 FeCl_3 。

解: 水解反应 $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$



12.12 欲制备 AgI 正溶胶。在浓度为 $0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 体积为 0.025dm^3 的 AgNO_3 溶液中最多只能加入 $0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KI 溶液多少立方厘米? 试写出溶胶胶团结构的表示式。相同浓度的 MgSO_4 及 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 两种溶液, 哪一种更容易使上述溶胶聚沉?

解: $0.016 \times 0.025 = V_{\text{KI}} \times 0.005$ $V_{\text{KI}} = 0.08\text{dm}^3$



反离子的价态越高, 聚沉能力越强。故 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 更容易使上述溶胶聚沉。

12.13 将 0.010dm^3 、 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液, 缓慢地滴加在 0.100dm^3 、 $0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液中, 可得到 AgCl 溶胶, 试写出其胶团结构的表示式, 指出胶体粒子的电泳的方向。

解: $n_{\text{AgNO}_3} = 0.010 \times 0.02\text{mol} = 2 \times 10^{-4}\text{mol}$ $n_{\text{KCl}} = 0.005 \times 0.100\text{mol} = 5 \times 10^{-4}\text{mol}$

所以 KCl 过量为负溶胶

$\{(\text{AgCl})_m n\text{Cl}^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{x-} \cdot x\text{K}^+$ 电泳方向, 粒子向正极移动

12.14 在三个烧瓶中分别盛有 0.02dm^3 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶液, 分别加入 NaCl 、 Na_2SO_4 及 Na_3PO_4 溶液使溶胶发生聚沉, 最少需要加入: $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 0.021dm^3 ; $5.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 0.125dm^3 及 $3.333\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Na_3PO_4 0.0074dm^3 。试计算各电解质的聚沉值、聚沉能力之比, 并指出胶体粒子的带电符号。

解: 各电解质的聚沉值

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{1.00 \times 0.021}{0.020 \times 0.021} \text{mol} \cdot \text{dm}^3 = 512 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^3$$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{5.0 \times 10^{-3} \times 0.125}{0.020 \times 0.125} \text{mol} \cdot \text{dm}^3 = 4.31 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^3$$

$$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{3.333 \times 10^{-3} \times 0.0074}{0.0074 \times 0.020} \text{mol} \cdot \text{dm}^3 = 0.9 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^3$$

$$\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{512} : \frac{1}{4.31} : \frac{1}{0.90} = 1 : 119 : 596$$

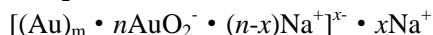
溶胶带正电

1. 在碱性溶液中用 HCHO 还原 HAuCl_4 以制备金溶胶, 反应可表示为



此处 NaAuO_2 使稳定剂, 试写出胶团结构式

解: $\because \text{NaAuO}_2$ 使稳定剂 \therefore 是 AuO_2^- 离子被吸附在胶核上, 则胶团的结构为



2. 某溶液中粒子的平均直径为 4.2nm , 设其粘度和纯水相同 $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

试计算: (1) 298K 时, 胶体的扩散系数 D 。(2) 在 1 秒钟里, 由于布朗运动粒子沿 x 轴方向的平均位移 (\bar{x})。

$$\begin{aligned} \text{解: (1) } D &= \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{8.314 \times 298}{6.023 \times 10^{23} \times 6 \times 3.14 \times 1 \times 10^{-3} \times 2.1 \times 10^{-9}} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 1.04 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$(2) \bar{x} = \sqrt{2tD} = \sqrt{2 \times 1 \times 1.04 \times 10^{-10} \text{m}^2} = 1.44 \times 10^{-5} \text{m}$$

3. 在 298K 时, 某粒子半径为 $3 \times 10^{-8}\text{m}$ 的金溶胶, 在地心力场中达沉降平衡后, 在高度相距 $1.0 \times 10^{-4}\text{m}$ 的某指定体积内粒子数分别为 277 和 166。已知金的密度为 $1.93 \times 10^4 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 分散介质的密度为 $1 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试求阿伏加德罗常数 L 的值为多少?

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

$$8.314 \times 298 \ln \frac{166}{277} = -\frac{4}{3} \times 3.14 \times (3 \times 10^{-8})^3 \times (19.3 - 1) \times 10^3 \times 9.8 \times 1.0 \times 10^{-4} \times L$$

$$L = 6.2537 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

4. 在某内径为 0.02m 的管中盛油, 使直径为 $1.588 \times 10^{-3}\text{m}$ 的钢球从其中落下, 下降 0.15m 需时 16.7s 。已知油和钢球的密度分别为 $960 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $7650 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。试计算在实验温度时油的粘度为若干?

解: 沉降时所受的重力 $= \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒}} - \rho_{\text{介质}}) g$, 所受的阻力 $= 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$, 平衡时两种力相等,

$$\text{则 } \eta = \frac{\frac{4}{3}r^2(\rho_{\text{粒}} - \rho_{\text{介质}})g}{6 \frac{dx}{dt}} = \frac{4}{3} [(1.588 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2})^{1/2} \times (7650 - 960) \times 9.6]$$

$$\div (6 \times \frac{0.15}{16.7}) = 1.023 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.023 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

5. 试计算在 293K 时, 地心力场中使粒子半径分别为 (1) $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$, (2) 100 nm , (3) 1.5 nm 的金溶胶粒子下降 0.01 m 所需时间。已知分散介质的密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 金的密度为 $1.93 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 溶液的粘度近似等于水的粘度, 为 $0.001 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (即 $\text{Pa} \cdot \text{s}$)

$$\text{解: } \because \eta = \frac{\frac{4}{3}r^2(\rho_{\text{粒}} - \rho_{\text{介质}})g}{6 \frac{dx}{dt}}$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho_{\text{粒}} - \rho_{\text{介质}})g}{9\eta}$$

$$= r^2 \frac{2(1.93 - 1) \times 10^4 \times 9.8}{9 \times 0.001} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} = r^2 \times 3.985 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{则 } t = \frac{x}{r^2 \times 3.985 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \frac{0.01 \text{ m}^{-1}}{r^2 \times 3.985 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$\text{当 } r = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m} \quad t = 2.5 \text{ s}$$

$$r = 100 \text{ nm} \quad t = 2.5 \times 10^4 \text{ s}$$

$$r = 1.5 \text{ nm} \quad t = 1.12 \times 10^8 \text{ s}$$

6. 把每立方米含 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1.5 kg 的溶胶先稀释 10000 倍, 再放在超显微镜下观察, 在直径和深度各为 0.04 mm 的视野内数得粒子的数目平均为 4.1 个。设粒子为球形, 已知其密度为 $5.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试求粒子的直径。

$$\text{解: } r^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{cV'}{N\pi\rho} \quad \text{m}^{-3} \quad c = 1.5 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad V' = \pi r^2 h = 5.027 \times 10^{-14} \text{ m}^3$$

$$r^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{1.5 \times 10^{-4} \times 5.027 \times 10^{-14}}{4.1 \times 3.142 \times 5.2 \times 10^3} \quad \text{m} = 8.442 \times 10^{-8} \text{ m} \quad d = 2r = 1.688 \times 10^{-7} \text{ m}$$

7. 水中直径为 $1 \mu\text{m}$ 的石英粒子在电场强度 $E = 100 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 的电场中运动速度为 $3.0 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 试求石英-水界面上 ζ 电位的数值。设溶液粘度 $\eta = 0.001 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 介电常数 $\epsilon = 8.89 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。($\text{C} \cdot \text{V}^{-1} = \text{F}$, F 为电容法拉)

$$\text{解: } \zeta = \frac{6\pi\eta u}{\epsilon E} = \frac{6 \times 3.142 \times 0.001 \times 3.0 \times 10^{-5}}{8.89 \times 10^{-9} \times 100} \text{ V} = 0.636 \text{ V}$$

8. 已知水和玻璃界面的 ζ 电位为 -0.050 V , 试问在 298K 时, 在直径为 1.0 mm 、长为 1 m 的毛细管的电渗透速度为若干? 设水的粘度为 $0.001 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 介电常数 $\epsilon = 8.89 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

$$\text{解: } u = \frac{\zeta \epsilon E}{4\pi\eta} = \frac{0.050 \text{ V} \times 8.89 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 40 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}}{4 \times 3.142 \times 0.001 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.415 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\left(\text{其中 } \frac{V \cdot C \cdot \text{m}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{\text{J} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}} = \text{m} \cdot \text{s}^{-1}\right)$$

9. 在三个烧杯中分别盛 0.02dm^3 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶, 分别加入 $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 Na_3PO_4 溶液使其聚沉, 至少需要加电解质的数量为 (1) $1\text{mol} \cdot \text{dm}^3$ 的 NaCl , 0.021dm^3 , (2) $0.005\text{mol} \cdot \text{dm}^3$ 的 Na_2SO_4 , 0.125dm^3 , 加 $0.0033\text{mol} \cdot \text{dm}^3$ 的 Na_3PO_4 , $7.4 \times 10^{-3}\text{dm}^3$, 试计算各电解质的聚沉值和它们的聚沉能力之比, 从而可判断胶粒带什么电荷。

$$\text{解: } c(\text{NaCl}) = \frac{1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.021\text{dm}^3}{(0.02 + 0.021)\text{dm}^3} = 0.512\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{同理 } c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 4.31 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 8.91 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\therefore \frac{1}{0.512} : \frac{1}{4.31 \times 10^{-3}} : \frac{1}{8.91 \times 10^{-4}} = 1:119:576 \therefore \text{胶粒带正电。}$$

10 设有一聚合物样品, 其中摩尔质量为 $10.0\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的分子有 10mol , 摩尔质量为 $100\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的分子有 5mol , 试分别计算各种平均相对分子质量 \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z 和 \overline{M}_v (设 $\alpha = 0.6$) 各为多少?

$$\text{解: } \overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{10 \times 10.0 + 5 \times 100}{10 + 5} = 40\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\overline{M}_{n,r} = 4 \times 10^4)$$

$$\text{同理: } \overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = 85\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{(\alpha+1)}}{\sum N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} = 80\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 把 $1 \times 10^{-3}\text{kg}$ 的聚苯乙烯 ($\overline{M}_n = 200\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) 溶在 0.1dm^3 苯中, 试计算所形成溶液在 293K 的渗透压值。

解: 形成溶液的浓度为 $0.05\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\Pi = cRT = 0.05\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293\text{K} = 121.8\text{Pa}$$

12. 蛋白质的数均摩尔质量约为 $40\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求在 298K 时, 含量为 $0.01\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的蛋白质水溶液的冰点降低、蒸气压降低和渗透压各为多少? 已知 298K 时水的饱和蒸气压为 3167.7Pa , $K_f = 1.86\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

解: 设溶液的密度等于纯水的密度, 约为 $1.0\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则该溶液的质量摩尔浓度为

$$m = \frac{0.01\text{kg}}{40\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{1\text{dm}^3 \times 1.0\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}} = 2.5 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

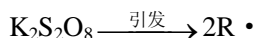
$$\Delta T_f = K_f m = 4.65 \times 10^{-4}\text{K}$$

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A = p_A^* x_B,$$

$$x_B = \frac{0.01/40}{0.01/40 + 0.99/(18 \times 10^{-3})} = 4.545 \times 10^{-6}$$

$$\Delta p = 0.144\text{Pa}, \quad \Pi = cRT = \frac{0.01}{40} \times 8.314 \times 298\text{Pa} = 619.4\text{Pa}$$

13. 苯乙烯的聚合反应被 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 所引发, 自由基 $\text{R} \cdot$ 按下列公式产生



假定 $k_t = 0.080\text{h}^{-1}$, 引发剂的起始浓度为 $0.010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求引发速率为多少? (用 $d[\text{R} \cdot]/dt$ 表

示, 单位用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 表示)

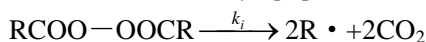
解: $k_i=0.080/3600 \text{ s}^{-1}=2.22 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$$d[\text{R} \cdot]/dt=2k_i[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=2 \times 2.22 \times 10^{-5} \times 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

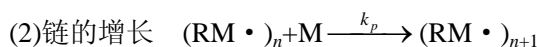
$$=4.44 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

14. 如果由过氧化物分解为两个自由基引发某个聚合反应, 该聚合反应又由链转移到溶剂而终止。假定对自由基作稳态处理, 试推导出体系内单体消耗的速率公式。

解: (1) 链的引发(设[A]为引发剂浓度)



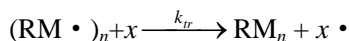
$$\frac{d[\text{R} \cdot]}{dt} = 2k_i[\text{A}]$$



n 为聚合的自由基中单体的数目

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p \left[\sum_{n=0}^n (\text{RM} \cdot)_n \right] [\text{M}] \quad (1)$$

(3) 链的终止为自由基转移到溶剂而终止



$$r_{tr} = k_{tr} \left[\sum_{n=0}^n (\text{RM} \cdot)_n \right] [x]$$

达到稳态时, 自由基生成速率与消耗速率相等,

即 $2k_i[\text{A}] = k_{tr} \left[\sum_{n=0}^n (\text{RM} \cdot)_n \right] [x]$ 代入 (1) 中得

$$\left[\sum_{n=0}^n (\text{RM} \cdot)_n \right] = \frac{2k_i[\text{A}]}{k_{tr}[x]} \text{ 代入 (1) 中得 } -\frac{d[\text{M}]}{dt} = \frac{2k_p k_i [\text{A}][\text{M}]}{k_{tr}[x]}$$

15. 将某聚合物样品 5.0g 分各种级别, 用渗透压法测定出各级分的相对数均分子量 M_n , 所得结果为

级分	1	2	3	4	5	6
样品质量 W/g	0.25	0.65	2.20	1.20	0.55	0.15
M_n	2×10^3	5×10^4	1×10^5	2×10^5	5×10^5	1×10^6

假定每个级分的相对分子量是均匀的, 试计算原聚合物的 \overline{M}_w 、 \overline{M}_n 和 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 。

解: $\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = 1.84 \times 10^5$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} \text{ 代入相应数据可得 } \overline{M}_n = 2.99 \times 10^4$$

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 6.15$$

16. 假定聚丁二稀分子为线形, 其横截面为 $20 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, 摩尔质量为 $100 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在聚合物分

子充分伸展时求分子的长度。已知聚丁二稀的密度为 $920\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解：设分子的截面积为 A ，长度为 l 。聚丁二稀的摩尔质量为 $100\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则摩尔体积为

$$V_m = AlL = \frac{M}{\rho}$$

$$l = \frac{M}{AL\rho} = \frac{100}{20 \times 10^{-20} \times 6.023 \times 10^{23} \times 920} \text{m} = 9.02 \times 10^7 \text{m}$$

17. 在 293K 时有某聚合物溶解在 CCl_4 中得到下列渗透压数据：

浓度 $c/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.0	4.0	6.0	8.0
CCl_4 上升高度 $\Delta h/\text{cm}$	0.40	1.00	1.80	2.80

293K 时， CCl_4 的密度为 $1594\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，求聚合物的摩尔质量。

解： $\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + A_2c$ $\Pi = \Delta h\rho g$ ，以 $\frac{\Pi}{c} \sim c$ 作图，得一直线，从截距可求得 \overline{M}_n 。

数据如下：

浓度 $c/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.0	4.0	6.0	8.0
$\frac{\Pi}{c} = \frac{\Delta h\rho g}{c}/(\text{m}^2\text{s}^{-2})$	31.2	39.0	45.5	54.7

截距为 $23.0\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ $\overline{M}_n = \frac{8.314 \times 293}{23.0} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 106\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$(\overline{M}_n)_r = 1.06 \times 10^5$$

18. 在 298K 时，测量出某聚合物溶液的相对粘度如下：

浓度 $c/(\text{g} \cdot 100\text{dm}^{-3})$	0.152	0.271	0.541
η_r	1.226	1.425	1.983

求此聚合物的特性粘度 $[\eta]$ 。

解： $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2c$ ， $\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2c$ 分别以 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 作图，得两条直线，外推至 $c=0$ 处相交，截距为 $[\eta]$ 。数据如下，得 $[\eta]=0.136\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$c/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.52	2.71	5.41
$\eta_{sp}/c = \frac{\eta_r - 1}{c}/(\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.149	0.157	0.182
$\frac{\ln \eta_r}{c}/(\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.134	0.131	0.127

19. 在 298K 时，溶解在有机溶剂中的聚合物的特性粘度如表所示

M_r	34000	61000	130000
$[\eta]/\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	1.02	1.60	2.75

求该体系的 α 和 K 值。

解： $[\eta] = KM_r^\alpha$ ， $\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M_r$ 以 $\ln[\eta]$ 对 $\ln M_r$ 作图，得一直线，截距为 $\ln K$ ，斜率为 α 。（也可以采取平均值的方法计算 α 和 K 值）结果为 $\alpha = 0.74$ ， $K = 4.50 \times 10^{-4}$

20. 在 298K 时，半透膜两边，一边放浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的大分子有机物 RCl ， RCl 能全部电离，但 R^+ 不能透过半透膜；另一边放浓度为 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl ，计算膜两边平衡后，各种离子的浓度和渗透压。

解：设达平衡时膜两边的离子浓度为 c

$$\begin{array}{l|l} [R^+]=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} & [Na^+]=0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}-c \\ [Cl^-]=0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}+c & [Cl^-]=0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}-c \\ [Na^+]=c & \end{array}$$

则 $(0.1+c)c=(0.5-c)^2$ $c=0.227 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

两边平衡时膜

左边 $[Na^+]=0.227 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[Cl^-]=0.327 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

右边 $[Na^+]=0.273 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[Cl^-]=0.273 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\Pi=[(0.1+0.1+c+c)-2(0.5-c)] \times RT=2.676 \times 10^5 \text{ Pa}$$

21. 某一元大分子有机酸 HR 在水中能完全电离, 现将 $1.3 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 该酸溶在 0.1 dm^3 很稀的 HCl 水溶液中, 并装入火绵胶口袋, 将口袋侵入 0.1 dm^3 的纯水中, 在 298 K 时达成平衡, 测得膜外水的 pH 为 3.26, 膜电势为 34.9 mV , 假定溶液为理想溶液, 试求: (1) 膜内溶液的 pH; (2) 该有机酸的相对分子量。

解: (1) 设达渗透平衡时, 各物的浓度表示如下: (单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$$\begin{array}{l|l} [R^-]=x & [H^+]_{\text{外}}=z \\ [Cl^-]_{\text{内}}=x+y-z & [Cl^-]_{\text{外}}=z \\ [H^+]_{\text{内}}=y-z & \end{array}$$

$-\lg[H^+]_{\text{外}}=3.26$ $[H^+]_{\text{外}}=5.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$E_m=34.9 \times 10^{-3} \text{ V}=2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{[H^+]_{\text{内}}}{[H^+]_{\text{外}}}=0.0592[(\text{pH})_{\text{外}}-(\text{pH})_{\text{内}}] \text{ V}$$

$$=0.0592[3.26-(\text{pH})_{\text{内}}] \text{ V}$$

解得 $(\text{pH})_{\text{内}}=2.67$

(2) 达渗透平衡时 $(x+y-z)(y-z)=z^2$

则 $-\lg(x+y-z) - \lg(y-z) = -2 \lg z$

$\therefore -\lg(x+y-z) = -\lg[\text{pH}]_{\text{内}} = (\text{pH})_{\text{内}} = 2.67$

$$(x+y-z) = 2.138 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \tag{1}$$

$-\lg z = -\lg[\text{pH}]_{\text{外}} = (\text{pH})_{\text{外}} = 3.26$

$\therefore 2.67 - \lg(y-z) = 2 \times 3.26$

$$x+y = 1.414 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \tag{2}$$

由 (1) 和 (2) 式解得 $x = 1.997 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

开始溶入 HR 的量为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ kg} / 0.1 \text{ dm}^3 = 13 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$

所以 $M(\text{HR}) = \frac{13 \times 10^{-3}}{1.997 \times 10^{-3}} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.510 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_r=6510$