

## 第十三章 胶体分散体系和大分子溶液

教学目的:

通过本章学习使学生了解胶体结构及性质, 胶体分散体系和大分子溶液区别。掌握有关大分子溶液的渗透及有关唐南平衡的求算

重点和难点:

唐南平衡是本章的重点和难点

基本要求:

1. 了解胶体分散体系的基本特征。
2. 了解胶体分散体系的动力性质、光学性质和电学性质。
3. 了解胶体的稳定性和胶体的聚沉。
4. 了解大分子溶液与溶胶的异同点
5. 掌握什么是唐南平衡, 并能用唐南平衡准确求算大分子物质的相对分子质量

教学内容:

一种或几种物质分散在另一种物质中所构成的体系系统称为“分散体系”。被分散的物质称为“分散相”; 另一种连续相的物质, 即分散相存在的介质, 称“分散介质”。按照分散相被分散的程度, 即分散粒子的大小, 大致可分为三类:

1. 分子分散体系。分散粒子的半径小于  $10^{-9}\text{m}$ , 相当于单个分子或离子的大小。此时, 分散相与分散介质形成均匀的一相, 属单相体系。例如, 氯化钠或蔗糖溶于水后形成的“真溶液”。
2. 胶体分散体系。分散粒子的半径在  $10^{-9}\text{m}$  至  $10^{-7}\text{m}$  范围内, 比普通的单个分子大得多, 是众多分子或离子的集合体。虽然用眼睛或普通显微镜观察时, 这种体系是透明的, 与真溶液差不多, 但实际上分散相与分散介质已不是一相, 存在相界面。这就是说, 胶体分散体系是高度分散的多相体系, 具有很大的比表面和很高的表面能, 因此胶体粒子有自动聚结的趋势, 是热力学不稳定体系, 难溶于水的固体物质高度分散在水中所形成的胶体分散体系, 简称“溶胶”, 例如, AgI 溶胶、 $\text{SiO}_2$  溶胶、金溶胶、硫溶胶等。
3. 粗分散体系。分散粒子的半径约在  $10^{-7}\text{m}$  至  $10^{-5}\text{m}$  范围, 用普通显微镜甚至用眼睛直接观察已能分辨出是多相体系。例如, “乳状液”(如牛奶)、“悬浊液”(如泥浆)等。

§ 13.1 胶体及其基本特性通过对胶体溶液稳定性和胶体粒子结构的研究, 人们发现胶体体系至少包含了性质颇不相同的两大类:

(1) 由难溶物分散在分散介质中所形成的憎液溶胶(简称胶液), 其中的粒子都是由很大数目的分子(各粒子中所含分子的数目并不相同)构成。这种体系具有很大的相界面, 极易被破坏而聚沉, 聚沉之后往往不能恢复原态, 因而是热力学上不稳定、不可逆的体系。

(2) 大(高)分子化合物的溶液, 其分子的大小已经到达胶体的范围, 因此具有胶体的一些特性(例如扩散慢, 不透过半透膜, 有丁铎尔效应等等)。但是它却是分子分散的真溶液。大分子化合物在适当的介质中可以自动溶解而形成均相溶液, 若设法使它沉淀, 则当除去沉淀剂, 重加溶剂后大分子化合物又可以自动再分散, 因而它是热力学上稳定、可逆的体系。由于近几十年来, 大(高)分子化合物已经逐渐形成一个独立的学科。这样胶体化学所研究的就只是超微不均匀体系的物理化学了, 即憎液溶胶(溶胶), 但目前也适当讨论一些大分子化合物溶液。

胶体的基本特性是具有特定的分散度范围，具有不均匀多相性，因而体系必然具有很大表面能是热力学不稳定体系；这样胶粒就能自发聚结而使体系能量降低，所以它又具有聚结不稳定的独特性质；因此在讨论溶胶的制备和净化、胶体分散体系的一系列物理化学性质及稳定性时，都是与胶体的这些基本特性密切相关。

## § 13.2 溶胶的制备和净化

### 一、溶胶的制备

从上述讨论表明要形成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，同时体系中应有适当的稳定剂存在才能使其具有足够的稳定性。制备方法大致可以分为两类：即分散法与凝聚法，前者是使固体的粒子变小；后者是使分子或离子聚结成胶粒。由分散法或凝聚法直接制成的粒子称为原级粒子，视具体条件不同，这些粒子常又可以聚集成一些较大的次级粒子。通常所制备的溶胶中粒子的大小常不是均一的，而是多级的分散体系。

#### 1. 分散法

这种方法是用适当方法使大块物质在稳定剂存在时分散成胶体粒子的大小。常用的有以下几种方法。

(1) 研磨法：即机械粉碎的方法，通常适用于脆而易碎的物质，对于柔韧性的物持必须先硬化后（例如用液态空气处理）再分散。胶体磨的形式很多，其分散能力因构造和转速不同而不同。

(2) 胶溶法：亦称解胶法，它不是使粗粒分散成溶胶，而只是使暂时凝集起来的分散相又重样分散。许多新鲜的沉淀经洗涤除去面所吸附的离子而决定如何选用胶溶剂）后，则又可以制成溶胶，这种作用称为胶溶作用。

(3) 超声波分散法：用超声波（频率大于 16, 000Hz）所产生的能量业进行分散作用。目前多用于制备乳状液。

(4) 电弧法：此法系用金属例如 Au、Pt、Ag 等为电极，浸在不断冷却的水中，水中加有少量 NaOH，外加 20—100V 的直流电源，调节两电极的距离使之放电，而形成金属的溶胶。此法实际上包括了分散和凝聚两个过程，即在放电时金属原子因高温而蒸发，随即又被溶液冷却而凝聚。所加的是稳定剂，用以使溶胶稳定。

#### 2. 凝聚法

这个方法的一般特点是先制成难溶物的分子（或离子）的过饱和溶液，再使之互相结合成胶体粒子而得到溶液。通常可以分成两种：

(1) 化学凝聚法：通过化学反应（如复分解反应、水解反应、氧化或还原反应等）使生成物呈过饱和状态，然后粒子再结合成溶胶。最常用的复分解作用，例如制备硫化砷溶胶就是一个典型的例子。铁、铝、铬、铜、钒等金属的氢氧化物溶胶，可以通过其盐类的水解而得到的。以上这些制备溶胶的例子中，都没有外加稳定剂。事实上胶粒的表面吸附了过量的具有溶剂化层的反应物离子，因而溶胶变得稳定了。离子的浓度对溶胶的稳定性有直接的影响，电解质浓度太大，反而会引起胶粒聚沉。例如，如果将  $H_2S$  通入  $CdCl_2$  溶液中， $CdS$  成沉淀析出而并不形成溶液（这是由于反应中生成的  $HCl$  是强电解质，它破坏了  $CdS$  溶胶的稳定性）。

(2) 物理凝聚法：利用适当的物理过程（如蒸气骤冷、改换溶剂等）可以使某些物质凝聚成胶体粒子的大小。

(3) 更换溶剂法：改换溶剂也可以制得溶胶，例如将松香的酒精溶液滴入水中，

由于松香在水中的溶解度很低，溶质呈胶粒的大小析出，形成松香的水溶胶。

## 二、溶胶的净化

在制得的溶胶中常含有一些电解质，通常除了形成胶团所需要的电解质以外，过多的电解质存在反而会破坏溶胶的稳定性，因此必须将溶胶净化。常用方法有如下几种：

### 1. 渗析法

由于溶胶粒子不能通过半透膜，而分子、离子能通过，故可把溶胶放在装有半透膜的容器内（常见的半透膜如羊纸皮、动物膀胱膜、硝酸纤维、醋酸纤维等），膜外放溶剂。由于膜内外杂质的浓度有差别，膜内的离子或其他能透过的小分子向半透膜外迁移。若不断更换膜外溶剂，则可逐渐降低溶胶中的电解质或杂质的浓度而达到净化的目的，这种方法叫做渗析。在外加电场下进行渗析可以增加离子迁移的速度，通称为电渗析法。此法特别适用于普通渗析法难以除去的少量电解质。使用时所用的电流密度不宜太高，以免发生因受热使溶胶变质。

### 2. 超过滤法

用孔径细小的半透膜在加压或吸滤的情况下使胶粒与介质分开，这种方法称为超过滤法。可溶性杂质能透过滤板而被除去。有时可再将胶粒加到纯分散介质中，再加压过滤。如此反复进行，也可以达到净化的目的。最近所得胶粒，应立即分散在新的分散介质中，以免聚结成块。如果超过滤时在半透膜的两边安放电极，加上一定的电压，则称为电超过滤，即电渗析和超过滤两种方法合并使用。这样可以降低超过滤的压力，而且可以较快地除去溶胶中的多余电解质。渗析和超过滤不仅可以提纯溶胶及高分子化合物，在工业上还广泛用于污水处理、海水淡水及水的纯化等；在生物化学中常用超过滤法测定蛋白质分子、酶分子以及病毒和细菌分子的大小；在医药工业上常用来去除中草药中的淀粉、多聚糖等高分子杂质，从而提取有效成分制成针剂；人们还利用渗析和超过滤原理，用人工合成的高分子膜（如聚丙烯腈膜等）制成了人工肾，帮助肾功能衰竭的患者去除血液中的毒素和水分，用于严重肾脏病患者的“血透”方法就是基于这种原理让患者的血液在体外通过装有特制膜的装置从而将液中的有害物质除去。

## § 13.3 溶胶的动力学性质

在超显微镜下，可观察到胶体粒子也处于不停的，无规则的动状态。因此，我们可以用分子运动论的观点，研究胶体粒子的无规则运动以及由此而产生的扩散、渗透等现象；也可以用分子运动论的观点，研究分散相粒子在重力场作用下，粒子浓度随高度而变化的规律。

### 一、布朗运动

用超显微镜观察溶胶，可以发现溶胶粒子在介质中不停地无规则运作。对于一个粒子，每隔一定时间记录其位置，可得类似图 13.19 所示的完全不规则的运动轨迹。这种运动称为溶体胶粒子的布朗(Brown)运动。粒子作布朗运动无须消耗能量，而是体系中分子固有热运动的体现。如果浮于液体介质中的固体远溶胶较大，则该固体在每一时刻都会受到周围分子千百次从不同方向而来的撞击。一则由于不同方向的撞击的次数要少得多，不能相互抵消，其合力足以推动质量不大的溶胶粒子，因而形成了不停地无规则运动。布朗运动的速度取决于粒子的大小、温度及介质粘度等，粒子越小，温度越高、粘度越小则运动速度越快。

### 二、扩散和渗透压

由于溶胶有布朗运动，因此与真溶液一样，在有浓差的情况下，会发生由高

$$\pi = cRT$$
$$\frac{dm}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$$

浓度处向低浓度处的扩散。但因溶胶粒子比普通分子大得多，热运动也弱得多，因此扩散慢得多。但其扩散速度仍能与真溶液一样服从菲克（Fick）定律：

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：由于憎液溶液不稳定，浓度不能太大，所以测出的  
 溶胶  $-RT \frac{dN}{L} = Ndx \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$  渗透压及其它依数性质都很小。但是亲液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。三、

沉降平衡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，这种平衡称为沉降平衡。粒子质量愈大，其平衡浓度随高度的降低亦愈大。多级分散体系的胶体体系达平衡时，体系上部粒子的平均大小比下部的小，若能从不同高度取出一定量的溶胶，则可以得到大小不等的胶粒从而达到分级筛选的目的。

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

高度分散体系中的粒子沉降缓慢，往往需要很长时间才会达平衡且通常条件下由于温度变化而引起的对流、机械振动而引起的混合等都不可避免地会破坏沉降平衡建立。这就是溶胶的动力学稳定性。

### § 13.4 溶胶的光学性质

#### 一、丁达尔效应和瑞利公式

在暗室中，让一束光线通过一透明的溶胶，从垂直于光束的方向可以看到溶胶中显出一浑浊的光柱，仔细观察可以看到内有微粒闪烁。这种现象为丁达尔（Tyndall）效应。由光学原理可知，当光线照射到不均匀的介质时，如果分散相粒子直径比光的波长小很多倍，粒子表面对入射光产生反射作用。例如粗分散的悬浮液属的这种情况。如果粒子直径比光的波长小，则粒子对入射光产生散射作用，其实质是入射光使颗粒中的电子作与入射光产生散射作用，其实质量是入射光使颗粒中的电子作与入射光波同频率的强迫振动，致使颗粒本身像一个新的光源一样向各个方向发出与入射光同频率的光波。而且，分散相粒子的体积越大，散射光越强；分散相分散介质对光的折射率差别越大，散射光亦越强。由于溶胶和真溶液的分散相粒子直径都比可见光的波长小，所以都可以可见光产生散射作用。但是，对真溶液来说，一则由于溶质粒子体积太小，二则由于溶质有较厚的溶剂化层，使分散相和分散介质的折射率变得差别不大，所以散射光相当微弱，一般很难观察到。对于溶胶，分散相和分散介质的折射率可有较大的差别，分散粒子的体积也有一定的大小，因此有较强的光散射作用，这就是丁达尔效应产生的原因。因此，对于透明的液体，可以借且于有没有明显的丁达尔效应来鉴别它是溶胶，还是真溶液或纯液体。瑞利（Rayleigh）研究发散射作用得出，对于单位体积的被研究体系，它所散射出的光能总量为：

$$I = \frac{24\pi^2 A^2 \nu V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right)^2$$

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。若以白光为入射光，在光路垂直方向上

呈蓝色，透射光的方向上呈橙红色。这就说明了晴朗的白昼，天空呈蓝色而旭日或夕阳附近的天空呈红色的原因。若要观察散射光，选用波长短的光源；若要观察透射光，选用波长长的光源。而且分散介质与分散相之间折射率相差愈显著，则散射作用也愈显著。

### § 13.5 溶胶的电学性质

溶胶是高度分散的多相体系，具有较高的表面能，是热力学不稳定体系，因此溶胶粒子有自动聚结变大的趋势。但事实上很多溶胶粒子带有电荷密切相关。也就是说，粒子带电是溶胶相对稳定的重要因素。

#### 一、电动现象

在外电场作用下，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”。电动现象是溶胶粒子带电的最好证明。电动现象主要有“电泳”和“电渗”两种。在电场作用下，固体的分散相粒子在液体介质中作定向移动，称为“电泳”。观察电泳现象的仪器是带有活塞的 U 形管。对各种溶胶进行观察的结果发现，有的是溶胶液面在负极一侧下降而在正极一侧上升，证明该溶胶的粒子荷负电，例如硫溶胶、金属硫化物溶胶及贵金属溶胶通常属于这种情况；有的是溶胶在正极一侧下降而在负极一侧上升，证明该溶胶的粒子荷正电，例如金属氧化物溶胶通常属于这种情况。但有些物质，既可形成荷负电的溶胶，也可形成正电的溶胶。

溶胶粒子的电泳速度与粒子所荷电量及外加电势梯度成正比，而与介质粘度及粒子大小成反比。溶胶粒子比离子大得多，但实验表明溶胶电泳速度与离子电迁移速度数量级大体相当，由此可见溶胶粒子所带电荷的数量是相当大的。研究电泳现象不仅有助于了解溶胶粒子的结构及电性质，在生产和研实验中有许多应用。例如根据不同蛋白质分子、核酸分子电泳速度的不同来对它们进行分离，已成为生物化学中一项重要实验技术。又如利用电泳的方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、弹性及拉力均好的产品，通常医用橡皮手套就是这样制成的。与电泳现象相反，使固体胶粒不动而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，使溶胶粒子被吸附而固定，在多孔性称质两侧施加电压之后，可以观察到电渗现象。如胶粒荷正电而介质荷负电，则液体介质向正极一侧移动；反之亦然。观察侧面刻度毛细管中液面的升或降，就可分辨出介质移动的方向。电渗现象在工业上也有应用。例如在电沉积法举漆操作中使漆膜向所含水分排列膜外以形成致密的漆膜、工业及工程中泥土或泥炭脱水、水的净化等，都可借助电渗去实现。

#### 二、胶粒带电的原因

溶胶粒子带电主要有两种可能的原因：

(1) 吸附：胶体分散体系比表面大、表面能高，所以很容易吸附杂质。如果溶液中有少量电解质，溶胶粒子就会吸附离子。当吸附了正离子时，溶胶粒子荷正电；吸附了负离子则荷负电。不同情况下溶胶粒子容易吸附何种离子，这与被吸附离子的本性及其溶胶粒子表面结构有关。法扬斯(Fajans)规则表明：与溶胶粒子有相同化学元素的离子能优先被吸附。以 AgI 溶胶为例，当用 AgNO<sub>3</sub> 和 KI 溶液制备 AgI 溶胶时，若 KI 过量，则 AgI 粒子会优先吸附 I<sup>-</sup>，因而荷负电；若 AgNO<sub>3</sub> 过量，AgI 粒子则优先吸附 Ag<sup>+</sup>，因而荷正电。

(2) 电离：当分散相固体与液体介质接触时，固体表面分子发生电离，有一种离子溶于液相，因而使固体粒子带电。

### 三、双电层结构和电动电势

由于吸附或电离，溶胶粒子带有电荷，而整个溶胶一定保持电中性，因此分散介质亦必然带有电性相反的电荷。与电极\_溶液界面处相似，溶胶粒子周围也会形成双电层，其反电荷离子层也由紧密层与分散层两部分构成。紧密层中反号离子被束缚在粒子的周围，若处于电场之中，会随着粒子一起向某一电极移动；分散层中反号离子虽受到溶胶粒子静电引力的影响，但可脱离溶胶粒子而移动，若处于电场中，则会与溶胶粒子反向而朝另一电极移动。

分散相固全表面与溶液本体之间的电势差称为“热力学电势”，记作  $\epsilon$ ；由于紧密层外界面与溶液本体之间的电势差决定溶胶粒子在电场中的运动速度，故称为“电动电势”，记作  $\zeta$ （读作 Zeta），所以也常称电动电势为  $\zeta$  电势。与电化学中电极\_溶液界面电势差相似，热力学电势  $\epsilon$  只与被吸附的或电离下去的那种离子在溶液中的活度有关而与其它离子的存在与否及浓度大小无关。电动电势  $\zeta$  只是热力学电势  $\epsilon$  的一部分，而且对其它离子十分敏感，外加电解质浓度的变化会引起电动电势的显著变化。因为外加电解质浓度加大时会进入紧密层的反号离子增加，从而使分散层变薄， $\zeta$  电位下降。当电解质浓度增加到一定程度时，分散层厚度可变为零。这就是溶胶电泳速度随电解质浓度加大而变小，甚至变为零的原因。溶胶的电泳或电渗速度与热力学电势  $\epsilon$  无直接关系，而与电动电势  $\zeta$  直接相关。电泳速度  $u$ （单位  $1\text{ s m}$ ）与电动电势  $\zeta$  单位  $V$  的定量关系为：

球形粒子

$$u = \frac{\zeta \epsilon E}{6\pi\eta} \text{ 或 } U = \frac{\zeta \epsilon}{6\pi\eta}$$

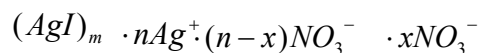
棒状粒子

$$u = \frac{\zeta \epsilon E}{4\pi\eta} \text{ 或 } U = \frac{\zeta \epsilon}{4\pi\eta}$$

$E$  为外加电场强度（ $U$  是单位电场强度下带电粒子的泳动速度——电泳淌度）； $\zeta$  为胶粒的电动电位； $\epsilon$  为介质的介电常数； $\eta$  为介质粘度。

### 四.溶胶粒子的结构

依据上述溶胶粒子带电原因及其双电层知识，可以推断溶胶粒子的结构。以  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{KI}$  溶液混合制备溶胶为例，如图 13-8 所示。固体粒子  $\text{AgI}$  称为“胶核”。若制备时  $\text{KI}$  过量，则胶核吸附  $\text{I}^-$ ，如图 13.25 所示。固体粒子  $\text{AgI}$  称为“胶核”。若制备时  $\text{KI}$  过量，则胶核吸附  $\text{I}^-$  而荷负电，反号离子  $\text{K}^+$  一部分进入紧密层，另一部分在分散层；若制备时  $\text{AgNO}_3$  过量，则胶核吸附  $\text{Ag}^+$  而荷正电，反号离子  $\text{NO}_3^-$  一部分进入紧密层，另一部分在分散层。胶核、被吸附的离子以及在电场中能被带着一起移动的紧密层共同组成“胶粒”，而“胶粒”与“分散层”一起组成“胶团”，整个胶团保持电中性。可以用下列简式表示胶团的结构：



## § 13.6 溶胶的稳定性与聚沉作用

### 一.溶胶的稳定性

前已指出溶胶是热力学上的不稳定体系，粒子间有相互聚结而降低其表面能的趋势，即具有聚结不稳定性，因此在制溶胶时必须有稳定剂存在。另一方面由于溶胶的粒子小，布朗运动激烈，因此在重要力场中不易沉降，即具有动力稳定

性。稳定的溶胶必须同时兼备聚结稳定性和动力稳定性。但其中以聚结稳定性更为重要，因为布朗运动固然使溶胶具有动力稳定性，但也促使粒子之间不断地相互碰撞，如果粒子一旦失去聚结稳定性，则互碰后就会引起聚结，其结果是粒子增大。布朗运动速度降低，终于也会成为动力不稳定的体系。将这种导致胶粒结合，使体系的分散程度降低，分散相变为沉淀析出过程称为聚沉作用。

## 二、影响聚沉作用的一些因素

影响溶胶稳定性的因素是多方面的，例如电解质的作用、胶体体系的相互作用、溶胶的浓度、温度等等。其中溶胶浓度和温度的增加均将使粒子的互碰更为频繁，因而降低其稳定性。在这些影响因素中，以电解质的作用研究得最多，本节主要讨论电解质对于溶胶聚沉作用的影响和胶体体系间的相互作用。

### 1、电解质对于溶胶聚沉作用的影响

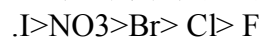
溶胶受电解质的影响非常敏感，通常用聚沉值来表示电解质的聚沉能力。所谓聚沉值是使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度。根据一系列实验结果，可以总结出如下一些规律：

(1)聚沉能力主要决定于与胶粒带相反电荷的离子的价数。对于给定的溶胶，异电性离子一、二、三价的电解质，其聚沉值的比例大约为 100:1.6:0.14,这表示聚沉值与异电性离子价数的六次方成反比，称为 Schulze-Hardy 规则。

(2)价数相同的离子聚沉能力也有所不同。例如不同的一价阳离子所成碱金属硝酸盐对负电性胶粒的聚沉能力可以排成如下次序：



而不同一价阴离子所成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。

(1)有机化合物的离子都具有很强的聚沉能力，这可能是与其具有很强的吸附能力有关。

(2)电解质的聚沉作用是正负离子作用的总和。有时与胶具有相同电荷离子的性质也有显著影响，通常同电性离子的价数愈高，则电解质的聚沉能力愈低，这可能与这些同电性离子的吸附作用有关。

### 2、胶体体系的相互作用

将胶粒带相反电荷的溶胶互相混合，也会发生聚沉。与电解质的聚沉作用不同之处在于两种溶胶用量就恰能使其所带的决电荷量相等时，才会完全聚沉，否则可能不完全聚沉，甚至不聚沉。若在憎液溶胶中加入足够数量的某些大分子化合物的溶液，则由于高分子化合物吸附在憎液溶胶的胶粒表面上，使其对介质的亲和力增加，从而有防止聚沉的保护作用。不同大分子物质的保护能力取决于它和憎液溶胶粒子的吸附作用。

憎液胶粒被保护之后，呈该大分子化合物的性质。例如由白明胶所保护的银溶胶，不但可以达到很高有浓度，而且烘干以后仍旧可以再分散到介质中。但是应该指出，如果所加大分子物质少于保护憎液胶所必须的数量，则少量的大分子物质反而使憎液胶更容易为电解质所聚沉，这种效应称为敏化作用。可以设想此时少量的大分子化合物不足以交将所有憎液胶粒包围，而相反地是憎液胶的粒子将大分子物质包围起来，于是后者起了桥梁作用，使憎液胶在一定程度上联系在一起，所以更容易被电解质所聚沉。

## 三、DLVO 理论简介

为什么溶胶是动力稳定体系，又具有聚结不稳定的特性？本世纪 40 年代，由 Derjaguin-Landau 及 Verwey-Overbeek 分别提出，溶胶稳定性的定量理论，简

称 DLVO 理论。该理论认为胶体颗粒之间有着范德华引力，而当质点相互接近时，又因双电层的影响，扩散层之间相到重叠而产生相互斥力，这是两种相反的作用力，从而决定溶胶的稳定性。

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  $V_a+V_r$ 。

当粒子相距较远时，主要为吸引力，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，达到一定距离时总位能最大。能量升高说明粒子不能进一步靠近，或者说碰撞后又分开。若越过此位垒，总能量迅速下降，表明胶粒间距离很近时， $V_a$  随粒间距离变小而剧增，引力占优势，总位能下降为负值，粒子会聚集。要使粒子聚结必须克服这个势垒。

### § 13.7 乳状液

两种互不相溶的液体，其中一种液体以极细小的液滴，均匀分散到另一种液体里的过程，称为乳化作用；所形成的体系称为乳状液。若仅仅是两种互不相溶的纯液体组成的这种分散体系，则是不稳定的，很易分层；因此要使体系具有一定的稳定度，必须加入稳定剂，通常称为乳化剂，它们多是表面活性物质或固体粉末等。牛奶是典型的乳状液，它是由微小的脂肪液滴分散在水中所形成的分散体系，它所以具有一定的稳定性，是由于牛奶中的蛋白质起了乳化剂的作用。

在乳状液中，以极细小液滴的形式存在的那个相是不连续的相，一般称为内相；而与之不互溶的另一液相是连续的相，称为外相就称“油”。这样乳状液就可以分为两大类：一类是以油为内相而分浆、橡胶汁、农药乳剂等。另一类是以水为内相而分散在油中，简称为油包水型，用 W/O 表示，如原油、人造黄油等。

乳化剂的性质决定乳状液的类型，如一般油和水形成的乳状液，其类型不仅与两液的相对量有关，更重要的还决定于加入乳化剂的性质，当加入水溶性普通皂类（如钠肥皂、钾肥皂等）作乳化剂，则可形成 O/W 型乳状液；若加入亲油性的二价、三价金属皂（如钙肥皂、铝肥皂等）则形成 W/O 型。

乳状液是热力学不稳定体系，这是由于相界面的比表面很大，体系的能量较高，当液滴相互碰撞时，就会自动减少其相界面，降低体系能量，因此乳状液能自发地聚结分层。要使乳状液稳定必须加入乳化剂。这是由于表面活性分子定向吸附在两相界面上，降低界面张力，使体系能量降低而趋于稳定。同时由于离子型表面活性剂是荷电离子，这样就在液滴的界面上形成双电层结构，使液滴间产生库仑斥力，也成为乳状液中界面膜性质、膜的组成及粘度、以及膜的机械强度等因素均影响其稳定性。因此，有些乳化剂并非表面活性物质。如  $Al(OH)_3$ 、 $SiO_2$ 、陶土、灯烟及石墨等固体粉末。由于它们能在相界面形成坚固的界面膜，所以也可以得到稳定的乳状液。

根据表面活性物质的基本性质，作为乳化剂表面活性剂要有一定的 HLB 值，一般认为 HLB 值在 8—15 之间易形成水包油型（O/W）乳状液；HLB 值在 3—6 之间易形成油包水型（W/O）乳状液，这是因为 HLB 值愈大该表面活性剂亲水性愈强，降低水的表面张力愈多，因而开成水包油型；反之 HLB 值愈小，亲油性强，降低油的表面张力较多，因此就易形成油包水型。当乳化剂是固体粉末时，乳状液类型决定于水及“油”对它的润湿性的强弱，水对固体润湿性强（ $\theta < 90^\circ$ ），固体粉末薄必凸向水相，这时生成 O/W 型。油对固体的润湿性强，对水润湿性差（ $\theta > 90^\circ$ ）便得到 W/O 型的乳状液。

无论在工业过程或生理现象中都能见到乳状液的庆用。如金属切削要用 O/W 型乳状液作润滑冷却剂。人们食用的脂肪，在体内先要乳化，使油的界面增大，



这样便于肠壁吸收。农药杀虫剂（DDT、毒杀粉等）也要制成乳状液。这样不仅使用方便、节省用量，而且还能充分发挥其药效。在合成高分子中，为了有效控制聚合物的分子量，控制副反应进行，常常应用乳液聚合法（乳化聚合反应）等。如何破坏乳状液，在实际应用中也是很重要的。如原没理 W/O 型乳状液，其分散内相水能严重地腐蚀管道设备；洗羊毛的废液是 O/W 型的乳状液，含有 0.4~5.0%羊毛腊，应回收利用。至少如何破坏乳状液，则要根据乳状液形成的具体情况，决定采用什么方法，如原油除水可采用的方法很多，但被采用得最多的是化学分离法及电力去水法。前者是在原油中加入一种药剂以消灭其天然乳化剂的稳定作用。最早用过硫酸亚铁，近代已采用对 HLB 值有影响的表面活性剂。电力去水法是使原油中微小水滴在高压电作用下极化，一端带正电，另一端带负电，因此便能被引相互联结形成大的液滴而聚沉，因则使乳状液遭受破坏。

### § 13.8 大分子的相对分子质量

#### 一、大分子分类

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有光敏高分子、导电性高分子、医用高分子和高分子膜等。

#### 二、聚合物摩尔质量的表示法

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统计平均值。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：数均摩尔质量，质均摩尔质量，Z 均摩尔质量和粘均摩尔质量。

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{\sum N_B M_B}{\sum N_B} \\ \bar{M}_m &= \frac{\sum N_B M_B^2}{\sum N_B M_B} = \frac{\sum m_B M_B}{\sum m_B} \\ \bar{M}_z &= \frac{\sum N_B M_B^3}{\sum N_B M_B^2} = \frac{\sum Z_B M_B}{\sum Z_B} \\ \bar{M}_\eta &= \left[ \frac{\sum m_B M_B^\alpha}{\sum m_B} \right]^{1/\alpha}\end{aligned}$$

#### 三、分子溶液的粘度

高分子溶液的粘度大的主要原因：溶液中高分子的柔性使不规则线团状的高分子占有较大的面积，对介质的流动产生阻碍；高分子的溶剂化作用使大量溶

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

$$\eta_r = \eta / \eta_0$$

胶被束缚在分子无规则线团中，流动性变差；高分子链段间因相互作用而形成一定的结构，流动时内摩擦阻力增大。高分子溶液的粘度表示方法有：相对粘度、增比粘度、比浓粘度和特性粘度。

其中特性粘度是几种粘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粘度变化的分数。

$$\eta_{sp} / c = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \ln \eta_r$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$

### § 13.9 Donnan 平衡

#### 一、Donnan 平衡

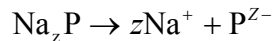
大分子电解质电离产生的小离子可以通过半透膜, 但为了保持电中性受到大离子的影响, 使得达到渗透平衡时小离子在膜两侧的浓度分布不均, 这种不均匀的分布平衡称为膜平衡或 Donnan 平衡。由于离子分布的不平衡会造成额外的渗透压, 影响大分子摩尔质量的测定, 所以又称之为唐南效应, 要设法消除。

#### 二、膜平衡的三种情况 (1) 不电离的大分子溶液

$$\pi_1 = c_2 RT$$

由于大分子 P 不能透过半透膜, 而 H<sub>2</sub>O 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: (2) 能电离的大分子

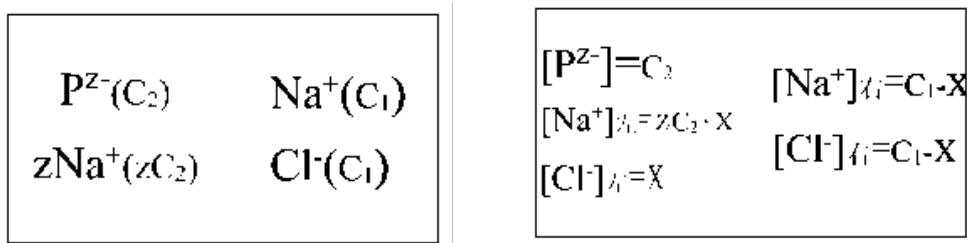
$$\pi_2 = (z+1)c_2 RT$$



#### 溶液

以蛋白质的钠盐为例, 它在水中发生如下离解: (3) 能电离的大分子溶液在外加电解质时

在蛋白质钠盐的另一侧加入浓度为 C<sub>1</sub> 的小分子电解质, 达到膜平衡时, 为了保持电中性, 有相同数量的 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 扩散到了左边。



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

$$\pi_3 = \frac{zc_2^2 + 2c_2c_1 + z^2c_2^2}{zc_2 + 2c_1} RT$$

$$(zc_2 + x)x = (c_1 - x)^2$$

$$\pi_3 = \left[ \frac{(c_2 + zc_2 + 2x) - 2(c_1 - x)}{zc_2 + 2c_1} \right] RT$$

## § 13.10 高分子溶液的盐析与凝胶

### 一、盐析作用

前面曾讨论过电解质对于溶胶（主要是指水溶液）的聚沉作用。溶胶对电解质是很敏感的，但到于高分子溶液来说，加入少量电解质质量，它的稳定性并不会受到影响，到了等电点也不会聚沉，直到加入更多的电解质，才能使它发生聚沉。高分子溶液的这种聚沉现象称为盐析。离子在水溶液中都是水化的。当大量电解质加入高分子化合物溶液时，由于离子发生强烈水化作用的结果，致使原来高度水化的高分子化合物去水化，因而发生聚沉作用。可见发生盐析作用的主要原因为去水化。有些高分子化合物中存在着可以电离的极性基团，由于电离可使分子带电。对于这样的高分子化合物溶液，少量电解质加入可以引起电动电势降低，但这并不能使它失去稳定性，这时高分子化合物的分子仍是高度水化的，只有继续加入较多的电解质时，才出现盐析现象。

实验表明，盐析能力的大小与离子的种类有关。阴离子的盐析能力的顺序是：柠檬酸根离子 > 酒石酸根离子 >  $\text{SO}_4^{2-}$  > 醋酸根离子 >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{Cl}^-$ ，阳离子的盐析能力的顺序是： $\text{Mg}^{2+}$  >  $\text{NH}_4^+$  >  $\text{Na}^+$  >  $\text{K}^+$  >  $\text{Li}^+$ 。这也称为感胶离子序，对不同种类的高分子溶液，这种顺序有时虽稍有改变，但大致相同。这种顺序与离子的水化程度极为一致。

### 二、凝胶及其基本性质

**凝胶作用：**高分子溶液在适当条件下，可以失去流动性，整个体系变为弹性半固体状态。这是因为体系中大量的高分子好像许多弯曲的细线，互相联结形成立体网状结构，网架间充满的溶剂不能自由流动，而构成网架的高分子仍具有一定柔顺性，所以表现出弹性半固体状态。这种体系叫做凝胶；液体含量较多的凝胶也叫做胶冻。如琼脂、血块、肉冻等含水量有时可达 99% 以上。高分子溶液（或溶胶）形成凝胶的过程叫胶凝作用。

**凝胶的膨胀作用：**弹性凝胶由线型高分子构成，因分子链有柔性，故吸附或释出液体时很容易改变自身的体积，这种现象就称膨胀作用。

**凝胶的胶水收缩作用：**凝胶在老化过程中会发生特殊的分层现象，称为脱水收缩作用或离浆作用。析出的一层仍为凝胶，只是浓度比原来的大；另一层不是纯溶剂，而是稀溶胶或大分子溶液。

**凝胶中的扩散：**凝胶和液体一样可作为一种介质，各种物理和化学过程可在其中进行。物理过程主要是电导和扩散作用，当凝胶浓度低时，电导值与扩散速度和纯溶剂几乎没有区别，随着凝胶浓度的增加而两者的值都降低。凝胶骨架有许多空隙，它类似于分子筛，可以分离大小不同的分子。近年来很快发展起来的凝胶电泳和凝胶色谱法，就是利用凝胶的这种性质。凝胶色谱是采用凝胶颗粒填充色谱柱，被分离样品中，尺寸小的分子容易进入凝胶孔，尺寸大的就较困难。当用溶剂淋洗时，大分子首先被淋去，小分子则最后出来。据此可以达到按分子大小而分离的目的，也可以得到相对分子质量的分布曲线。

**触变现象：**有些凝胶（如低浓度的明胶、生物细胞中的原形质及可塑性粘土等）的网状结构不稳定，可因机械力（如摇动或振动等）变成有较大流动性（稀化）的溶液状态，外力解除静置后又恢复成凝胶状态（重新稠化），这种现象叫做触变。触变现象的发生是因为振动时，网状结构受到破坏。线状粒子互相离散，体系出现流动性，静置时线状粒子又重新交联形成网状结构。