

第一章 溶液和胶体分散系

学习要求

掌握:溶液的组成标度及相关计算;渗透现象、渗透方向、渗透压、渗透浓度的概念及计算;等渗、低渗、高渗溶液的判断;渗透压在医学上的意义。分散系的分类;溶胶的性质;胶团的结构、溶胶的相对稳定性及电解质对溶胶的聚沉作用。

熟悉:范特霍夫定律的计算;质量分数、体积分数的概念及计算;皱缩与溶血。高分子溶液、高分子溶液对溶胶的保护作用;表面活性剂、乳状液。

了解:晶体渗透压与胶体渗透压;表面张力、表面能、表面吸附。

分散系是一种或几种物质以粒子形式分散到另一种物质中所形成的混合体系。其中被分散的物质称为分散相,容纳分散相的物质称为分散介质。系统中物理和化学性质完全一致的部分称为一相。若整个分散系为一相,称为均相分散系。反之,则为多相或非均相分散系。各种分散系的分类见表 1-1。

表 1-1 分散系统的分类

分散相粒子大小	分散系类型		分散相粒子	性质	举例
$<10^{-9}\text{m}$	(真)溶液		小分子或离子	均相、稳定系统;分散相粒子扩散快	NaCl 水溶液、乙醇水溶液等
$10^{-9}\sim 10^{-7}\text{m}$	胶体分散系	溶胶	胶粒(分子、离子、原子聚集体)	非均相、亚稳定系统;分散相粒子扩散较慢	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 As_2S_3 溶胶及 Au、S 等单质溶胶等
		高分子溶液	高分子	均相、稳定系统;分散相粒子扩散慢	蛋白质、核酸水溶液,橡胶的苯溶液等
$>10^{-7}\text{m}$	粗分散系(悬浊液、乳浊液)		粗分散粒子	非均相、不稳定系统;易聚沉或分层	泥浆、乳汁等

动物和人的机体是由溶液分散系、胶体分散系(溶胶、高分子溶液及凝胶等)和粗分散系组成的复杂分散系统。这些分散系统被不同的生物膜分隔开,既独立地发挥各自的生理功能,又彼此相互平衡,构成统一的有机整体,维持正常的生命活动。生物组织和器官的许多生理功能都与界面现象和分散系统有关,而系统中某些胶体性质发生改变则会引起机体生理平衡发生紊乱,从而导致疾病的发生。因此,掌握溶液及胶体分散系的性质很有必要。

“胶体”一词首先由英国科学家格雷哈姆(T. Graham)在 19 世纪 60 年代初提出。他在研究中发现,有些物质如某些无机盐、糖等,在水中扩散很快,容易透过半透膜,蒸干后

形成晶体析出,称之为晶体物质。而另一些物质如蛋白质、明胶等在水中扩散慢,蒸干后得到无定形胶状物质,称之为胶体物质。

但这种分类并没有说明胶体的本质。40 多年后,俄国化学家韦曼对 200 多种物质进行了实验,结果表明:任何物质既可制成晶体也可制成胶体。例如氯化钠是典型的晶体物质,它在水中形成真溶液,但在苯中形成胶体;硫磺在乙醇中形成真溶液,但在水中却形成胶体。韦曼认为,晶体和胶体并不是不同的两类物质,而是物质两种不同的存在状态。

现代科学家则认为:胶体是一种高度分散的系统,是分散相粒子粒径约在 $1\sim 100\text{ nm}$ 之间的分散系。

第一节 溶液的组成标度

溶液(solution)是由溶质(solute)和溶剂(solvent)组成的均相体系。溶液的某些性质取决于溶质的本性(如溶液的颜色、导电性、酸碱性等),而有些性质只与溶液中溶质和溶剂的相对含量有关(如溶液的渗透压),因此,给患者用药或输液时,必须严格遵守药液的组成标度及用量的有关规定,药液过稀或过浓均不会产生好的疗效,严重时甚至危及患者的生命。

溶液的组成标度表示在一定溶液或溶剂中所含溶质的量。

一、物质的量浓度

物质的量(amount of substance)是表示微观物质数量的基本物理量。物质 B 的物质的量用符号 n_B 表示。基本单位是摩尔,符号为 mol。摩尔的定义是“摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 $0.012\text{ kg}^{12}\text{C}$ 的原子数目相等”。 $0.012\text{ kg}^{12}\text{C}$ 的原子数目与阿伏加德罗常数数值一样多,阿伏加德罗常数 $N_A \approx 6.022\ 6 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ 。只要系统中基本单元 B 的数目为 $6.022\ 6 \times 10^{23}$,B 的物质的量就是 1 mol。

注意,摩尔是物质的量的单位,不是质量的单位。质量的单位是千克,单位符号为 kg。“物质的量”是一个整体的专用名词,文字上不能分开。

在使用物质的量时,必须要指明基本单元,可以用粒子符号、物质的化学式或它们的特定组合来指明基本单元——原子、分子、离子、电子及其他粒子,或这些粒子的特定组合。例如,我们说 H 、 H_2 、 H_2O 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 、 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 等的物质的量都是可以的。但是,如果说硫酸的物质的量,含义就不清了,因为没有用化学式指明基本单元,基本单元可能是 H_2SO_4 或是 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 。我们说 1 mol 的 H_2SO_4 具有的质量是 98 g,1 mol 的 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 具有的质量是 49 g,1 mol 的 $(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 具有的质量是 18.015 g 都是正确的。

物质 B 的物质的量 n_B 可以通过 B 的质量和摩尔质量(molar mass)求算,即

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1-1)$$

式中: m_B 为物质 B 的质量,单位是 g; M_B 为 B 的摩尔质量,单位是 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。某原子的摩尔质量的数值等于其相对原子质量 A_r ,某分子的摩尔质量的数值等于其相对分子质量 M_r 。相对原子质量和相对分子质量的单位是 1。

物质的量浓度(amount-of-substance concentration) c_B 定义为溶质的物质的量除以溶液的体积,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-2)$$

式中: c_B 为 B 的物质的量浓度; n_B 是物质 B 的物质的量; V 是溶液的体积。

物质的量浓度的 SI 单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由于立方米单位太大,物质的量浓度的单位常以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 代替。医学上常用单位有 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

物质的量浓度可简称为浓度(concentration)。使用时必须指明物质的基本单元。如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) = 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。括号中的化学式符号表示物质的基本单元。

【例 1-1】 市售浓硫酸密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2SO_4 的质量分数为 96%, 计算 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$, 单位用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【解】 H_2SO_4 的摩尔质量为 $98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的摩尔质量为 $49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{96 \times 1.84 \times 1000}{98 \times 100} = 18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{96 \times 1.84 \times 1000}{49 \times 100} = 36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

医学上应推广使用物质的量浓度。世界卫生组织提议凡是已知相对分子质量的物质在体液内的含量均应用物质的量浓度表示。例如人体血液葡萄糖含量的正常值,过去习惯表示为 $(70 \sim 100) \text{ mg}/100 \text{ mL}$, 意为每 100 mL 血液含葡萄糖 $70 \sim 100 \text{ mg}$, 按法定计量单位应表示为 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3.9 \sim 5.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于相对分子质量未知的物质 B 的组成标度则可用质量浓度表示。

二、质量浓度

物质 B 的质量浓度(mass concentration) ρ_B 定义为

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-3)$$

式中: m_B 为 B 的质量; V 是溶液的体积。质量浓度的 SI 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 医学上常用的单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 等, 质量单位可变, 但体积单位不变。质量浓度多用于溶质为固体配制的溶液, 此时可不写出质量浓度符号 ρ_B , 例如 NaCl 溶液可直接写为“NaCl 溶液 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ”或“ $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液”。又如输液用等渗葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的标签上过去标为 5%, 现在应同时标明质量浓度和物质的量浓度“ $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ”。

物质的量浓度与质量浓度有如下换算关系:

$$c_B \cdot M_B = \rho_B \quad (1-4)$$

【例 1-2】 输液用葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的浓度为 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.278 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问其质量浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)为多少?

【解】 $\rho_B = c_B \cdot M_B = 0.278 \times 180 = 50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

三、质量分数

质量分数(mass fraction)的符号为 w_B , 单位是 1, 定义为

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-5)$$

式中: m_B 为溶质 B 的质量; m 为溶液的质量。

如 100 g 溶液中含有 10 g NaCl, 其 $w(\text{NaCl})=0.1$ 。

四、体积分数

体积分数(volume fraction)的符号为 φ_B , 单位是 1, 定义为

$$\varphi_B = \frac{V_B}{\sum_i V_i} \quad (1-6)$$

式中: V_B 是纯物质 B 在某温度和压力下的体积, $\sum_i V_i$ 是混合物中各组分的纯物质在该温度和压力下的体积之和。

体积分数常用于溶质为液体的溶液, 近似计算时忽略混合过程中产生的体积变化, 用溶质的体积除以溶液的体积。

第二节 溶液的渗透压

一、渗透现象和渗透压

人在淡水中游泳, 会觉得眼球胀痛; 施过化肥的农作物需要立即浇水, 否则化肥会“烧死”植物; 淡水鱼和海水鱼不能互换生活环境; 因失水而发蔫的花草, 浇水后又可重新复原等等, 这些现象都和细胞膜的渗透现象有关。

许多天然或人造的薄膜对于物质的透过有选择性, 它们只允许某种或某些物质透过, 而不允许另外一些物质透过, 这类薄膜称为半透膜(semi-permeable membrane)。人和动物的细胞膜、肠衣、毛细血管壁, 人工制备的羊皮纸、火棉胶膜等等都具有半透膜的性质。理想的半透膜只允许溶剂分子透过而不允许溶质分子透过。若用半透膜把蔗糖溶液和纯溶剂水隔开[图 1-1(a)], 由于膜两侧单位体积内溶剂分子数不等, 因此在单位时间内由纯溶剂进入溶液中的溶剂分子数要比由溶液进入纯溶剂的多, 其结果是溶液一侧的液面升高[图 1-1(b)], 这称为渗透现象。溶液液面升高后, 静水压增大, 驱使溶液中的溶剂分子加速透过半透膜, 当静水压增大至一定值后, 单位时间内从膜两侧透过的溶剂分子数相等, 溶液液面停止升高, 达到动态渗透平衡。

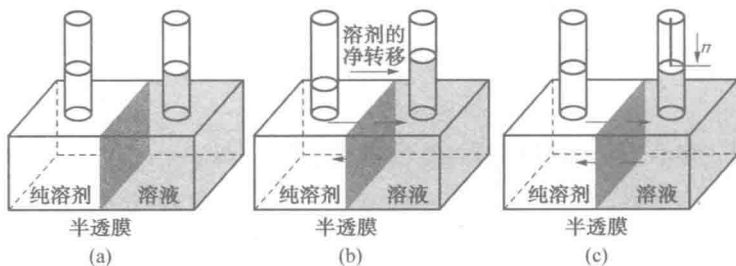


图 1-1 渗透现象和渗透压

半透膜的存在和膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等是渗透现象产生的两个必要条件。净渗透的方向总是溶剂分子从纯溶剂一方往溶液一方;若半透膜隔开的是浓度不等的两个非电解质溶液,净渗透的方向则是溶剂分子从稀溶液一方往浓溶液一方进行,从而缩小膜两边溶液的浓度差。

如图 1-1(c)所示,为使渗透现象不发生,必须在溶液液面上施加一超额的压力。国家标准规定:为维持只允许溶剂通过的膜所隔开的溶液与溶剂之间的渗透平衡而需要的超额压强等于溶液的渗透压(osmotic pressure)。渗透压的符号为 Π ,单位为 Pa 或 kPa。

若半透膜隔开的是浓度不等的两个非电解质溶液,为了防止渗透现象发生,在浓溶液液面上施加的超额压强并不等于任一溶液的渗透压,而是两溶液渗透压之差。

若选用一种高强度且耐高压的半透膜把纯溶剂和溶液隔开,此时如在溶液上施加的外压大于渗透压,则溶液中将有更多的溶剂分子透过半透膜进入溶剂一侧。这种使渗透作用逆向进行的过程称为反向渗透(reverse osmosis)。反向渗透常用于从海水中快速提取淡水,还可用于环境保护,除去废水中的有毒有害物质。

二、溶液的渗透压与浓度及温度的关系

1866 年,荷兰化学家范特霍夫(van't Hoff)指出:非电解质稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系是

$$\Pi V = n_B RT \quad (1-7)$$

$$\text{即} \quad \Pi = c_B RT \quad (1-8)$$

式中: Π 为溶液的渗透压(kPa); n_B 为溶液中非电解质的物质的量(mol); V 为溶液的体积(L); c_B 为物质的量浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); T 为热力学温度(K)。式(1-8)称为 van't Hoff 定律。它表明一定温度下,稀溶液渗透压的大小仅与单位体积溶液中溶质质点数的多少有关,而与溶质的本性无关。有趣的是,公式与理想气体方程相似,常数 R 在数值上也与气体常数值一样,为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

在一定温度下,对于 c_B 相同的任何两种非电解质溶液,如 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)与 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$),它们的渗透压相等。

对于电解质溶液来说,情况就不同了。如相同浓度的 NaCl 溶液和葡萄糖溶液,由于 NaCl 在水中完全解离,单位体积 NaCl 溶液中溶质的粒子(离子)数是葡萄糖溶液中的溶质粒子(分子)数的 2 倍,其渗透压几乎是葡萄糖溶液的 2 倍。因此,在计算电解质溶液的渗透压时,应引入校正系数 i ,即

$$\Pi = i c_B RT \quad (1-9)$$

对于强电解质稀溶液, i 值可近似地认为 1 mol 强电解质解离产生的离子的物质的量。如 KCl、 NaHCO_3 的 i 值近似为 2, MgCl_2 、 CaCl_2 的 i 值近似为 3。

【例 1-3】 求下列溶液在 37°C 时的渗透压:

(1) 2.00 g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶于水,配成 50.0 mL 溶液;

(2) $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液。

【解】 (1) 蔗糖属于非电解质, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的摩尔质量为 $342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,则

$$c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{V} = \frac{2.00}{342 \times 0.0500} = 0.117 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Pi = c_{\text{B}}RT = 0.117 \times 8.314 \times (273 + 37) = 302 \text{ kPa}$$

(2) KCl 是强电解质,故应使用公式(1-9), $i=2$ 。

$$\Pi = ic_{\text{B}}RT = 2 \times 0.15 \times 8.314 \times (273 + 37) = 773 \text{ kPa}$$

三、渗透浓度

根据 van't Hoff 定律,当温度一定时,溶液的渗透压与溶液中分子、离子总的物质的量浓度成正比。溶液中产生渗透效应的溶质粒子(分子、离子)统称为渗透活性物质。既然渗透压与渗透活性物质的物质的量浓度成正比,那么就可以用渗透活性物质的物质的量浓度来衡量溶液渗透压的大小。医学上常用渗透浓度(osmolality)来比较溶液渗透压的大小,定义为渗透活性物质的总的物质的量除以溶液的体积,符号为 c_{os} ,单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。表 1-2 列出了正常人血浆、组织间液和细胞内液中各种渗透活性物质的渗透浓度。

表 1-2 正常人血浆、组织间液和细胞内液中各种渗透活性物质的渗透浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

	血浆	组织间液	细胞内液
Na^+	144	137	10
K^+	5	4.7	141
Ca^{2+}	2.5	2.4	
Mg^{2+}	1.5	1.4	31
Cl^-	107	112.7	4
HCO_3^-	27	28.3	10
HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-	2	2	11
SO_4^{2-}	0.5	0.5	1
磷酸肌酸			45
肌肽			14
氨基酸	2	2	8
肌酸	0.2	0.2	9
乳酸盐	1.2	1.2	1.5
三磷酸腺苷			5
一磷酸己糖			3.7
葡萄糖	5.6	5.6	
蛋白质	1.2	0.2	4
尿素	4	4	4
总计 c_{os}	303.7	302.2	302.2

在非电解质溶液中,渗透活性物质是分子,渗透浓度就等于物质的量浓度;而在强电解质溶液中,渗透活性物质是离子,渗透浓度等于溶液中离子的总浓度,渗透浓度与其物质的量浓度的关系必须考虑校正系数 i 。渗透浓度是一个总浓度的概念,是所有能产生

渗透效应的微粒(分子、离子)浓度的总和。

【例 1-4】 分别计算医院补液用的 $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 生理盐水(NaCl)的渗透浓度。

【解】 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 是非电解质,葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液的渗透浓度为:

$$c_{\text{os}} = \frac{50.0 \times 1000}{180} = 278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

NaCl 是强电解质,在水溶液中完全解离,渗透活性物质为 Na^+ 和 Cl^- , 所以 $i=2$, NaCl 的摩尔质量为 $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此, $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液的渗透浓度为:

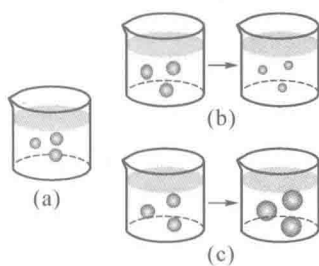
$$c_{\text{os}} = \frac{9 \times 1000}{58.5} \times 2 = 308 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

四、等渗、高渗和低渗溶液

溶液渗透压的高低是相对的,半透膜两边溶液渗透压高的称为高渗溶液(hypertonic solution),相对较低的称之为低渗溶液(hypotonic solution),而膜两侧渗透压相等的溶液互称为等渗溶液(isotonic solution)。医学上的等渗、高渗和低渗溶液则是以正常人血浆的渗透压为标准确定的。由表 1-2 可知,正常人血浆的渗透浓度为 $303.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。临床上规定渗透浓度在 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液为等渗溶液,如例 1-4 的计算结果说明生理盐水为等渗溶液。此外, $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 也是临床上常用的等渗溶液。渗透浓度 c_{os} 大于 $320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的称为高渗溶液, c_{os} 小于 $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的称为低渗溶液。在实际应用时,略低于(或略超过)此范围的溶液,在临床上也看作等渗溶液,如 $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液($c_{\text{os}}=278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

给伤病员大量补液时,应用等渗溶液是一个基本原则。原因是在正常情况下,血浆的渗透压与人体红细胞内液的渗透压是等渗的,这对维持红细胞的形态至关重要。将红细胞置于 $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ (生理盐水)中,在显微镜下观察,看到红细胞的形态没有什么改变[图 1-2(a)]。这是因为生理盐水与红细胞内液的渗透浓度相等,细胞内、外液处于渗透平衡状态。若静脉补液时,大量输入高渗溶液(如 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液),将使血浆渗透浓度大于红细胞内液的渗透浓度,红细胞内的水分子透过细胞膜进入血浆,细胞皱缩,这种现象称为胞浆分离[图 1-2(b)],其结果导致红细胞失去带氧能力,甚至聚结成团从而堵塞血管。

若大量输入低渗溶液(如 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液),则使血浆渗透浓度下降,水分子透过细胞膜进入红细胞内部,使得红细胞逐渐胀大,进而破裂[图 1-2(c)],这在医学上称为溶血。在医疗实践中,不仅大量补液时要注意溶液的渗透压,就是小剂量的注射也要考虑注射液的渗透压:对于剂量较小浓度较稀的溶液,可添加 NaCl 、葡萄糖等调制成等渗溶液,或将药物溶于生理盐水或 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液中使用,以免引起红细胞破裂;对于急需增加血液中葡萄糖的患者(如虚脱病人),用高渗液作静脉注射时,用量不能太大,注射速度不可太快,当高渗溶液缓缓注入人体内时,可被大量体液稀释成等渗溶液,否则



(a) 在生理盐水中
(b) 在较浓的 NaCl 溶液中
(c) 在较稀的 NaCl 溶液中
图 1-2 红细胞形态示意图

易造成局部高渗而引起红细胞皱缩。

五、晶体渗透压与胶体渗透压

血浆等生物体液是电解质(如 NaCl 、 KCl 、 NaHCO_3 等)、小分子物质(如葡萄糖、尿素、氨基酸等)和高分子物质(蛋白质、糖类、脂质等)溶解于水而形成的复杂混合物。在医学上,习惯把电解质、小分子物质统称为晶体物质,由它们产生的渗透压称为晶体渗透压(crystalloid osmotic pressure);而把高分子物质称为胶体物质,由它们产生的渗透压称为胶体渗透压(colloidal osmotic pressure)。血浆中高分子胶体物质的质量浓度约为 $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,小分子晶体物质约为 $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。虽然高分子胶体物质含量高,但由于它们的相对分子质量大,单位体积血浆中的质点数少,产生的渗透压小,37℃仅为 2.9~4.0 kPa;小分子晶体物质含量虽小,但由于它们的相对分子质量小,有的还可解离成离子,单位体积血浆中的质点数多。因此,人体血浆的渗透压主要来源于晶体渗透压(约占 99.5%),胶体渗透压只占极少一部分。

由于人体内的半透膜(如毛细血管壁和细胞膜)的通透性不同,晶体渗透压和胶体渗透压在维持体液的正常分布方面有着不同的功能。

细胞膜是一种生物半透膜,功能极其复杂,它将细胞内液和外液隔开。细胞膜不仅不允许蛋白质等高分子自由通过,也不允许 Na^+ 、 K^+ 等晶体物质自由通过。由于晶体渗透压远大于胶体渗透压,因此,晶体渗透压是决定细胞间液和细胞内液水分转移的主要因素。如果人体由于某种原因而缺水时,细胞外液中晶体物质的浓度将相对升高,晶体渗透压增大,将使细胞内液的水分子通过细胞膜向细胞外液渗透,造成细胞失水。反之,如果细胞外液水含量增加,则使细胞外液晶体物质浓度降低,晶体渗透压减小,细胞外液的水分子向细胞内液中渗透,导致细胞胀大,严重时可产生水中毒。

间隔着血液与组织间液的毛细血管壁的通透性与细胞膜不同,除了不允许蛋白质等高分子胶体通过,小分子和离子等晶体物质均能通过。因此,晶体物质在血浆和组织间液中的渗透浓度基本相同,毛细血管内外的晶体渗透压是相等的,血浆晶体渗透压虽大,它对维持毛细血管内外的水平衡不起作用。血浆胶体渗透压虽小,但在调节毛细血管内外水分的正常分布和维持血容量(人体血液总量)方面却有着重要的作用。正常情况下,组织液与血浆之间水的交换保持着动态平衡,这种平衡维持了血浆与组织液量的恒定性。一旦平衡破坏,若进入组织液的水多于回渗入血浆的水,就会引起组织间液体增多,形成水肿。如肝炎病人,因肝细胞受损,合成蛋白质的能力下降,使血浆中的蛋白质浓度减小,致胶体渗透压下降。因而组织液回渗入血的量减少,引起浮肿、腹水等症状。临床多给病人输入白蛋白或血浆,以提高血浆胶体渗透压,水肿等症状随之缓解或消失。

第三节 表面现象和表面活性剂

密切接触的两相之间的过渡区(约几个分子的厚度)称为界面,如果其中一相为气体,这种界面通常称为表面。界面的类型形式上可以根据物质的三态即固、液、气来划分,如气—液、气—固、液—液、液—固和固—固等界面。

一个相的界面分子与内部分子性质的差异以及由此引起的界面上的一系列现象称为表面现象,也称界面现象。表面现象在自然界普遍存在,胶粒的带电、硅胶能吸水、炭粉能脱色、肥皂能去污等均属表面现象。

一、表面张力和表面能

任何处在两相界面上的分子与相内部的分子所处的环境不一样。以气—液界面为例,液体表面层分子的受力情况与液体内部分子的受力情况不同,液体内部每个分子所受周围分子引力合力为零,而液体表面层分子受液体内部分子引力较大,而受液体上部气体分子的引力较小,故存在一个指向液体内部的合力,使液体表面有自发向内收缩的趋势。在恒温恒压下,沿着液体表面作用于单位长度表面上的该种作用力,称为表面张力(surface tension),用 σ 表示,单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。表面张力是分子间相互作用的结果,不同的物质分子间作用力不同,表面张力也不同。例如 20°C 时水的表面张力为 $7.28 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$,液体苯的表面张力则为 $2.89 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

如果要扩展液体的表面,即把处在内部的分子迁移到表面上,就必须克服向内的表面张力做功,所做的功转化为迁移到表面分子的势能,称为表面能(surface energy)。表面能是表面分子比它们处于液体内部时多出的能量。实验表明,表面能 G 等于表面张力与表面积 A 的乘积:

$$G = \sigma \cdot A \quad (1-10)$$

表面能不仅存在于液体表面,也存在于固体表面,只要有界面存在,就一定有表面能。

由于表面能与表面积成正比,所以物质的分散度越大,表面积就越大,其表面能也就越大。例如质量为 1g 的水滴,其表面积为 $4.84 \times 10^{-4} \text{m}^2$,表面能为 $3.5 \times 10^{-5} \text{J}$;如果将其分散为直径为 10^{-9}m 的微滴时,其总表面积增至 6000m^2 ,表面能相应增至 433J 。这种微滴与溶胶胶粒的大小相当,由此推知溶胶系统具有极大的表面能。能量越高系统越不稳定,因而表面能越高,系统越不稳定,自发降低表面能的趋势越大。

降低表面能可通过两种手段来实现:一是降低表面积。比如失重状态下的水滴、荷叶上的露珠,之所以是球形,就是因为相同体积的液体,球形表面积最小,表面能最小。溶胶是一个亚稳定系统,就是因为胶粒微小,表面积巨大,表面能很高,它有自发通过小颗粒聚集为大颗粒,从而降低表面积与表面能的趋势,可以称为溶胶的聚集不稳定性。二是降低表面张力。对那些表面积难以自动缩小的体系来说,往往通过吸附(adsorption)或加入表面活性剂来改变表面的组成,从而减小表面张力达到降低表面能的目的。

二、吸附现象

吸附是物质在相界面上的浓度自动发生变化的过程,可发生在任何两相界面上。

(一) 固体表面的吸附

由于表面积无法自动减小,固体常常吸附其他物质以降低表面能。具有吸附能力的物质叫吸附剂(adsorbent)。疏松多孔的固体,如活性炭、硅胶、活性氧化铝、铂黑等都是良好的吸附剂。 1g 良好的活性炭的微孔面积可达 $1000 \sim 1600 \text{m}^2$,当它与有毒气体接触时,气体很快被吸附在其表面上,降低的表面能以热能放出,所以常用作防毒剂、除臭剂、脱色剂。硅胶、活性氧化铝是色谱分析中常用的吸附剂。

(二) 液体表面的吸附

液体表面也会由于溶质的加入而产生吸附,液体的表面张力因此发生相应的改变。鉴于系统有自发降低表面能的要求,使水的表面张力降低的物质溶于水后,溶质分子自动富集于表面层(使表面张力降低),造成表面层的浓度大于其在内部的浓度,这种吸附称为正吸附;反之,使水的表面张力增大的物质溶于水后,表面层的浓度小于其在内部的

浓度(表面张力尽可能少增加),这种吸附称为负吸附。

三、表面活性剂

(一) 表面活性剂的结构特点及性能

能使相间的表面张力显著降低,产生正吸附的物质称为表面活性剂(surface active agent, surfactant)。如高级脂肪酸、肥皂、烷基苯磺酸钠等。表面活性剂分子结构上的特征都是既含有亲水的极性基团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等)又含有疏水的非极性基团(如一些直链的或带侧链的有机烃基)(图1-3)。

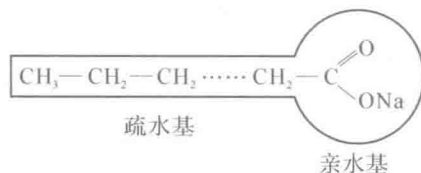


图1-3 表面活性剂的疏水基团和亲水基团

在水中加入少量表面活性剂,即被吸附在水相表面定向排列,亲水基团受极性水分子的吸引而朝向水,疏水基团受极性水分子的排斥而向上最终形成薄膜。但当逐步增大表面活性剂的浓度,在水相表面膜形成的同时,内部表面活性剂逐步相互聚集,把疏水基团靠拢在一起,形成疏水基团向内、亲水基团伸向水相的缔合体,称为胶束(micelle)。通常胶束粒子的大小也处于胶体分散系范围。胶束的形成减小了疏水基团与水相的接触面积,从而形成稳定的系统。胶束有球状、层状以及柱状等。

表面活性剂可将疏水性强的油脂等有机物包裹在胶束中,以增加其在系统中的含量,称为增溶。药物制剂中常用表面活性剂提高难溶药物的溶解度。

(二) 表面活性剂的应用——乳状液

将一种液体以小液滴的形式分散在另一种与之不相溶的液体中所形成的分散系称为乳状液(emulsion),这个过程称为乳化作用(emulsification)。分散系其中一相是水,另一相统称为油(包括极性小的有机溶剂,如苯)。

乳状液多属于不稳定的粗分散系统。例如将苯剧烈振摇高度分散在水中,但由于系统中相界面间存在着很大的表面积,表面能很高。在分散的液滴相互碰撞时,会自动地结合起来,最终苯上浮,两液体又分成两层,表面积最小,降低了整个体系的表面能。如果向油、水不相混溶的系统加入表面活性剂,然后充分振荡,则可形成较为稳定的乳状液。表面活性剂在乳状液中,亲水的极性基团朝向水相,而疏水的非极性基团朝向油相。这样就在油和水两相界面上作定向排列,形成一层把分散液滴包裹起来的薄膜。这些定向排列的表面活性剂分子,一方面降低了两相界面的张力,另一方面又由于形成一层具有机械强度的膜层,阻止它们在相互碰撞时的聚集,形成稳定的乳状液。使乳状液趋于稳定的表面活性剂称为乳化剂(emulsifying agent)。

乳状液的类型有两类,油分散在介质水中形成水包油型(O/W)乳状液;水分散在油介质中形成油包水型(W/O)乳状液(图1-4)。

确定乳状液类型通常有稀释法、染色法和电导率法。稀释法是将水加入乳状液中,若与分散介质互溶则为O/W型,若分层则为W/O型。染色法是将脂溶性染料苏丹Ⅲ加入乳状液,若分散相呈红色则是O/W型,若分散介质呈红色则是W/O型;也可用次甲基蓝等水溶性染料试验,结果与上述相反。电导率法则是依据水溶液的电导率通常大于脂溶性溶剂,故O/W型乳状

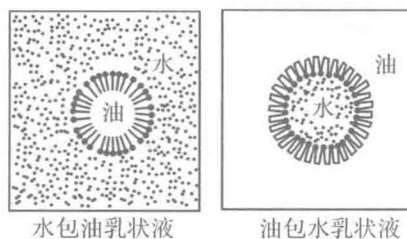


图1-4 两种不同类型乳状液示意图

液的电导率也通常大于 W/O 型乳状液。

乳状液和乳化作用在生物学和医学上都具有重要的意义。例如在消化过程中,食物中的脂肪经过胆酸盐和胆固醇(表面活性剂)的乳化,形成乳状液,不仅便于在体内通过血液运输,而且加速了消化油脂的脂肪酸水解反应速率。

第四节 溶 胶

溶胶(sol)是胶体分散系的典型代表。溶胶的分散相是大量原子、离子或分子组成的集合体,在分散相与分散介质之间存在着相界面,形成高度分散的多相亚稳定系统。按照分散介质的不同,溶胶可分为液溶胶、气溶胶和固溶胶。

一、溶胶的制备

任何固、液态物质在一定介质中用适当的方法分散,并使分散相粒子的大小在胶体分散系的范围之内都能制备成溶胶。制备溶胶的方法一般可分为两类:

一类是用物理破碎的方法使大颗粒物质分散成胶粒的分散法。例如利用球磨机、胶体磨等装置将物质研磨至胶体颗粒范围,再以适当的分散剂和稳定剂制成溶胶。一些纳米药物制剂的制备,首先是将原药破碎制备溶胶。

另一类是用化学反应使分子或离子聚集成胶粒的凝聚法。例如:将 FeCl_3 溶液缓慢滴加到沸水中,反应为 $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$,生成的许多 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分子凝聚在一起,形成透明的红褐色溶胶。

二、溶胶的性质

(一) 溶胶的光学性质

在暗室或黑暗背景下,用一束强光照射在溶胶上,从光束的垂直方向观察,可以清晰地看到一条光带(如图 1-5),这种现象被称为丁铎尔现象(Tyndall effect)。在夜空中所能看到远处探照灯射出的光柱就是气溶胶的丁铎尔现象。

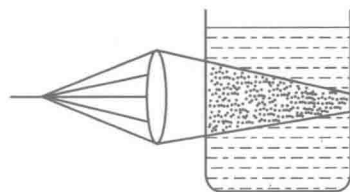


图 1-5 丁铎尔现象

丁铎尔现象是光发生散射的结果。当分散粒子的大小和光的波长接近或略小时,如溶胶粒径在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间,光波被分散粒子散射,因此可从垂直方向观察到散射光带;若粒径大于波长,则光波以一定的角度从粒子表面反射出来,如粗分散系无论悬浊液或乳浊液,由于分散颗粒很大,不仅形成强烈的反射光,而且阻挡了光的继续传播,故看不到散射光带;溶液分散系粒径远小于光波的波长,光的传播不受阻挡,以透射和吸收为主。高分子溶液的散射光很弱,因此,利用丁铎尔现象可以区别溶胶和其他分散系。

(二) 溶胶的动力学性质——布朗运动

在超显微镜下可观察到溶胶粒子不停地在做无规则运动(图 1-6)。英国植物学家布朗(Brown)

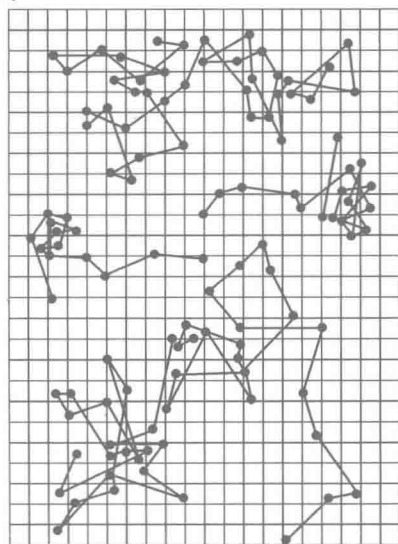


图 1-6 布朗运动

在显微镜下观察悬浮在水中的花粉时,发现花粉微粒不停地作无规则的运动,称为布朗运动(Brownian movement)。

布朗运动产生的原因是分散介质分子本身在做无规则的热运动,使得溶胶粒子不停地受到分散介质分子的碰撞,这些碰撞的合力的大小和方向不断改变,从而不断改变溶胶粒子运动方向和位置,成为无规则的运动。

胶粒质量越小,温度越高,溶胶的黏度越小,粒子运动速度越大,布朗运动越剧烈。溶胶粒子因布朗运动自发地从高浓度区域向低浓度区域扩散,同时使溶胶粒子不易下沉,故具有动力学稳定性。

(三) 溶胶的电学性质——电泳和电渗

用惰性电极在溶胶两端施加直流电场,可观察到胶粒向某一电极方向运动。这种在电场作用下,带电粒子在介质中的定向运动称为电泳(electrophoresis)。

如图 1-7 所示,在 U 形管中注入有色溶胶,在 U 形管两臂溶胶上面小心地注入无色电解质溶液(起导电作用),使溶胶与电解质溶液间保持清晰的界面,并使两液面基本水平。接通直流电场,片刻可见 U 形管一臂的有色溶胶有色界面上升而另一臂有色界面下降。电泳实验说明溶胶粒子是带电的,由电泳的方向可以判断胶粒所带电荷的性质。大多数金属硫化物、硅酸、金、银等溶胶的胶粒带负电,称为负溶胶;大多数金属氢氧化物的胶粒带正电,称为正溶胶。电泳技术已广泛用来分离氨基酸、蛋白质及核酸等。



图 1-7 电泳示意图

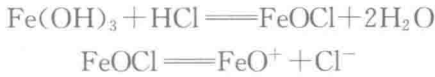
若将溶胶吸附于多孔陶瓷、活性炭、黏土或性质类似的高分子多孔膜中限制其跟随介质流动,在外加电场作用下,由于胶粒带电,整个溶胶系统又是电中性的,介质必然显现与胶粒相反的表观电荷。由于胶粒被固定,自由流动的介质却能在电场中向与介质表观电荷相反的电极方向移动。这种在外电场作用下分散介质的定向移动现象称为电渗(electroosmosis)。

三、胶粒带电的原因与胶团结构

电泳实验证明胶粒带电,带电的主要原因是选择性吸附。溶胶的胶核(原子、分子的聚集体)能选择性地吸附与其组成类似的某种离子,使得胶粒表面带有一定数量的相同电荷。以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶为例:将 FeCl_3 溶液缓慢滴加到沸水中并加热,反应为:



若干个 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分子聚集为胶核(colloidal nucleus),部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 HCl 作用生成 FeOCl , FeOCl 再解离为 FeO^+ 和 Cl^- 。



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分子聚集所形成的胶核在溶胶中选择性吸附一定数量的组成与它相似的 FeO^+ ,使得胶核表面带上正电荷。电荷与之相反的 Cl^- 称为反离子。反离子一方面受胶核表面的 FeO^+ 离子的静电吸引而靠近胶核,另一方面大量反离子本身无规则热运动所形成的扩散又使得反离子从高浓度向低浓度方向迁移,当两个方向达成平衡时,就形成了一个反离子的浓度梯度,越靠近胶核表面,反离子浓度越高;越远离胶核表面,反离子浓度越小,直至溶液本体。大多数情况下,距离胶核表面较近的小部分反离子,因为受到

的静电吸引力较强,结合较紧,在电场作用下与胶核一起运动。我们把这部分反离子与选择性吸附的离子所共同形成的带电层称为吸附层。通常将胶核与吸附层合称为胶粒(colloidal particle)。分布在胶粒外围的反离子形成符号与吸附层相反的另一个带电层——扩散层。扩散层中的反离子距离胶核表面较远,静电作用较小,电场作用下与胶粒的迁移方向相反,这样由吸附层和扩散层构成了电性相反的双电层。胶粒与扩散层合称为胶团(colloidal micell),溶胶就是指所有胶团和胶团间液构成的整体(图 1-8)。

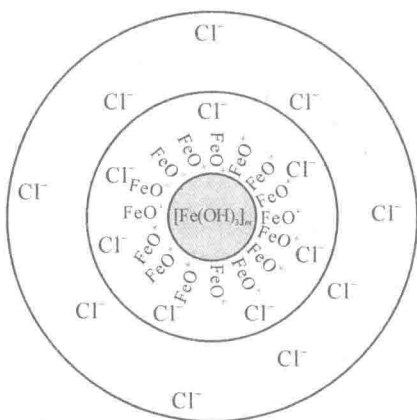
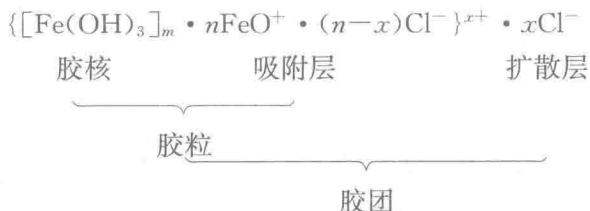
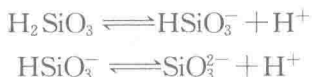


图 1-8 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶团示意图

胶团的结构用胶团结构式表示如下:



除胶核表面的选择性吸附外,胶核表面分子的解离也可造成胶粒带电。例如硅酸($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 即 H_2SiO_3)溶胶的表面分子解离为 SiO_3^{2-} 和 H^+ :



胶核表面的 HSiO_3^- 、 SiO_3^{2-} 使胶粒带负电荷。

【例 1-5】 利用 AgNO_3 溶液和 KI 溶液制备 AgI 溶胶的反应为:

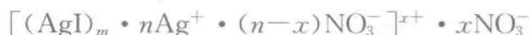


若将 24.0 mL $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液和 100 mL $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液混合,制备 AgI 溶胶,写出该溶胶的胶团结构式,并判断其在电场中的电泳方向。

【解】 $n(\text{KI}) = 0.0200 \times 0.0240 = 4.80 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$n(\text{AgNO}_3) = 0.0500 \times 0.100 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

由计算结果可知, AgNO_3 过量,故 AgI 胶核选择性吸附过量的 Ag^+ 而带正电荷,反离子则为 NO_3^- 。胶粒带正电荷,在电场中向负极泳动——其胶团结构式为



注意:胶核优先吸附与其组成类似的离子而在胶核表面形成双电层结构。制备结构类似于 AgI 的这一类溶胶时,改变两种反应物的用量,可使制备的溶胶带有不同符号的电荷。当 KI 过量时,AgI 胶核选择性吸附过量的 I^- 而带负电荷,此时反离子是 K^+ ;反之,当 AgNO_3 过量时,AgI 胶核则吸附过量的 Ag^+ 而带正电荷。

四、溶胶的相对稳定性和聚沉

(一) 溶胶的相对稳定性

相对于溶液,溶胶是非均相亚稳定系统,具有聚集不稳定性,即溶胶分散相粒子有自发聚集成较大粒子,从而发生聚沉的趋势。但事实上,经纯化的溶胶相当稳定,法拉第制备的金溶胶甚至几十年后才聚沉。溶胶具有相对稳定性的原因有三个:

1. 胶粒带电

胶核因选择性吸附与其组成相似的离子而表面带有相同符号的电荷。由于相同电荷的排斥作用,阻止了胶粒碰撞聚集变大,增强了相对稳定性。因此,胶团的双电层结构是决定溶胶稳定性的主要因素。

2. 溶胶表面的水合膜

包围着胶粒的吸附层和扩散层所构成的双电层是水合离子的双电层,如同在胶粒外面包裹了膜,这层水合膜也可在一定程度上起到阻碍粒子聚集的作用。

3. 布朗运动

胶粒剧烈的布朗运动能克服重力影响使胶粒不易聚沉,使其稳定性增加。

(二) 溶胶的聚沉

溶胶的稳定性是相对的、有条件的。如果减弱溶胶的稳定因素,胶粒就会聚集成较大颗粒沉降下来,从而形成沉淀,这个过程称为聚沉(coagulation)。促使聚沉的主要方法有下列几种:

1. 加入电解质

溶胶对外加的电解质非常敏感,当向溶胶中加入一定量电解质,电解质中与溶胶所带电荷相反的离子起作用,迫使反离子进入吸附层,使扩散层变薄,降低了溶剂化膜的保护作用;同时,反离子进入吸附层,使得胶粒所带的净电荷减少,甚至被中和,这又使胶粒之间的斥力减小,从而使胶粒发生碰撞,聚集成较大颗粒沉降的可能性增大,溶胶的稳定性降低。

不同的电解质对溶胶的聚沉能力不同,通常用临界聚沉浓度(critical coagulation concentration)来衡量电解质对溶胶聚沉能力的大小。临界聚沉浓度是指使一定量溶胶在一定时间内发生完全聚沉所需电解质溶液的最低浓度。电解质的临界聚沉浓度越小,表示该电解质的聚沉能力越强。实验结果表明:对溶胶聚沉起主要作用的是电解质中的反离子。电荷相同的反离子,聚沉能力几乎相等;而反离子的电荷越高,聚沉能力也急剧增强。对于负溶胶,外加电解质中阳离子的电荷越高,其聚沉能力越强;对于正溶胶,外加电解质中阴离子的电荷越高,其聚沉能力越强。

【例 1-6】 将等体积的 $0.0080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 和 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 混合制备 AgI 溶胶。现将同浓度等体积的 MgSO_4 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 及 AlCl_3 3 种电解质溶液分别滴加入上述溶胶,试判断三种电解质对溶胶聚沉能力的大小顺序。

【解】 AgNO_3 过量,胶核吸附过量的 Ag^+ 而带正电荷,电解质负离子起主要聚沉作用,负离子所带电荷越多,聚沉能力越强。

三种电解质溶液对溶胶聚沉能力的大小顺序为



2. 溶胶的相互聚沉作用

将带有相反电荷的两种溶胶混合,也会发生聚沉。聚沉的程度与两者的量有关。当正、负溶胶按适当比例混合致使胶粒所带电荷恰被互相抵消时,就可完全聚沉。我国自古以来沿用的明矾净水法是一典型实例。明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 加入水中后,其中 Al^{3+} 水解成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 正溶胶,与水中带负电荷的胶体杂质发生相互聚沉。

此外,提高溶胶的温度或浓度也会促使溶胶聚沉。

第五节 高分子化合物溶液

一、高分子化合物的概念

高分子(polymer)化合物指相对分子质量大于1万的化合物。人体内的蛋白质、核酸、糖原以及胃蛋白酶、催产素等药物制剂均属于高分子化合物。

高分子化合物是由一种或几种简单化合物(单体)缩合或聚合而成。如蛋白质分子是由若干氨基酸单体按一定方式连接而成,纤维素分子的单体是葡萄糖分子。因为单体的数量不确定,只是一个范围,所以高分子化合物大多没有精确的相对分子质量,通常用平均相对分子质量表示。

高分子的形状多种多样,大多数高分子是有支链或无支链的线型结构。例如纤维素是无支链的线型结构,支链淀粉分子呈有支链的分支状。常态时链状分子具有弯曲状,在拉力作用下被伸直,但伸直的链具有自动恢复原来状态的趋势,这意味着高分子化合物通常具有一定的弹性。

二、高分子溶液的性质

高分子化合物在液态分散介质中形成的单相分子、离子分散系统称为高分子化合物溶液。高分子化合物溶液的分散相粒径在1~100 nm的胶体分散系范围内,所以也有一些胶体分散系共有的性质。高分子化合物溶液和溶胶的性质比较如表1-3。

表 1-3 高分子化合物溶液和溶胶的性质比较

性 质	高分子化合物溶液	溶 胶
分散相粒径	粒径 1~100 nm	粒径 1~100 nm
分散相组成	单个水合分子均匀分散	胶团由胶核与吸附层、扩散层组成
均一性	单相系统	多相系统
稳定性	稳定系统	亚稳定系统
通透性	不能透过半透膜	不能透过半透膜
扩散速度	慢	较慢
黏度	大	小
丁铎尔现象	丁铎尔现象微弱	丁铎尔现象明显
外加电解质离子的影响	不敏感,但加入大量电解质离子会脱水合膜造成盐析	敏感,加入少量电解质反离子会抵消胶粒电荷而聚沉

高分子溶液有自己的特性,主要有以下几点:

(一) 稳定性强

高分子化合物在形成溶液时,溶剂分子首先缓慢进入盘曲的高分子化合物分子链空隙中去,使高分子化合物链舒展开来,最后达到完全溶解。许多高分子化合物例如生物体内大量存在多糖、蛋白质、核酸等具有较多的亲水基团($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$),它们与水分子有较强的亲和力,在分子化合物周围形成一层水合膜,这是分子化合物溶液具有稳定性的主要原因。

(二) 黏度大

溶胶的黏度几乎与分散介质没有区别,而高分子溶液即使浓度较低,其溶液的黏度比一般溶液或溶胶大得多。这是因为高分子化合物互相接近,形成链状、枝状、网状结构,结合后的高分子流动时受到的阻力较大。支状、网状结构牵制着分散介质,使之减少流动性,故表现为高黏度。人体内的正常血液循环要求血液黏度保持在合适的水平上,血液流变学的检验具有临床意义:血液黏度增高会导致微循环障碍,引起血栓,常见于缺血性脑中风、心肌梗死和冠心病等。

(三) 盐析

在分子溶液中加入大量易溶性强电解质使分子溶质溶解度降低而析出,这种现象称为盐析(salting out)。盐析的原因主要是强电解质离子的强烈水化作用破坏了分子化合物的水合膜,使分子化合物析出。同属于胶体分散系的溶胶的聚沉则只需要少量电解质,这是因为溶胶稳定的主要因素是胶粒带电,少量电解质就可以降低胶粒所带电荷,使之聚沉;而分子化合物稳定的原因是形成很厚的水合膜,破坏这层水合膜需要加入大量的电解质。作用机制不同,沉淀所需的电解质的量也不同。

易溶强电解质离子化合物的盐析能力主要与离子的种类有关,负离子起主要作用。电解质离子所带的电荷多少并不重要。

除无机易溶强电解质离子化合物外,在蛋白质溶液中加入可与水强烈结合的有机溶剂(如乙醇、甲醇、丙酮、乙腈等)也能使蛋白质沉淀出来。这是因为乙醇、丙酮等与水分子结合后,降低了蛋白质的水合程度,蛋白质因脱水而沉淀,这些有机溶剂常用作生物样品分析测定前处理过程的去蛋白试剂。

(四) 分子溶液对溶胶的保护作用

在溶胶中加入适量分子化合物溶液,可以显著地增加溶胶的相对稳定性,这种现象称为分子化合物溶液对溶胶的保护作用。一般认为分子化合物保护作用的机理是,分子化合物分子将溶胶胶粒包裹起来,并在胶粒表面形成保护膜,因而大大削弱了胶粒聚结的可能性,提高了溶胶对电解质的稳定性。保护作用在生命体中非常重要。微溶电解质如 MgCO_3 或 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等,在血液中的浓度比在体外纯水中的浓度高了近 5 倍,这是因为它们在血液中被蛋白质保护的缘故。当保护蛋白质减少时,这些溶胶状态的微溶物就会因聚沉而形成结石。

三、凝胶

在一定条件下,使分子或溶胶粒子相互聚合连接的线形或分枝结构相互交联,形成立体空间网状结构,溶剂小分子充满在网状结构的空隙中,失去流动性而成为半固体状的凝胶(gel)。动物的皮肤、肌肉、脑髓、软骨等都属于凝胶。偏硅酸钠(水玻璃)溶液加

入适量酸,可形成硅酸凝胶。将热的琼脂高分子溶液冷却后便形成凝胶(溶剂含量多的也称为豚)。琼脂凝胶是一种常用的细菌培养基。

凝胶的网状结构中,溶剂不能自由流动,而高分子或溶胶粒子相互交联成的网状骨架的弹性,使凝胶成为弹性半固体。皮肤、软骨、指甲、毛发以及植物细胞壁等高分子凝胶经干燥后体积虽大幅度缩小,却仍能保持弹性,称为弹性凝胶。

弹性凝胶和溶剂接触时,会自动吸收溶剂而膨胀,称为膨润或溶胀(swelling)。而凝胶较久静置后,部分溶液也可自动地从凝胶分离出来,使凝胶本身的体积缩小,称为离浆(syneresis),即高分子化合物之间进一步的交联作用将溶液从网状结构中排出。例如未抗凝的血浆凝块静置后表面会有液体离出。



阅读材料

反渗透技术的应用

反渗透(reverse osmosis)又称为逆渗透,是利用半透膜只能透过溶剂而截留离子物质和小分子物质的选择透过性,以膜两侧静压差为推动力而实现的对液体混合物分离的膜过程。20世纪70年代由于高效率芳香聚酰胺中空纤维的诞生,促进了膜技术的发展,使反渗透法成为一种引人注目的水处理技术。

(1) 海水及苦咸水淡化 反渗透海水淡化工艺设备投资省、能耗低、建设周期短,正日益成为海水淡化的主导技术。目前,世界各国对海水及苦咸水淡化脱盐所采用的方法中约有30%用反渗透技术来实现,能过反渗透可除去海水中99%以上的盐离子,得到可饮用的淡水。我国最大的反渗透海水淡化站位于大连市长海县,日产淡水可达1000 t。

(2) 放射性废水的处理 随着核工业的发展,放射性废水的数量也日益增多,这些废水量大但放射性密度低,用反渗透-超滤可将废水显著浓缩。我国于20世纪70年代末开始研究核电站废水的膜处理方法,用荷电超滤膜与离子交换树脂联合处理放射性废水,各核素的去除率达96%以上。

反渗透技术还广泛应用于工业废水、城市污水的处理。

习 题

- “1 mol 硫酸的质量是 98.0 g”,对吗?
- 计算下列常用试剂的物质的量浓度
 - 浓硝酸,含 HNO_3 的质量分数为 0.700,密度为 $1.42 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。
 - 浓氨水,含 NH_3 的质量分数为 0.280,密度为 $0.900 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。
- 某患者需补充 $\text{Na}^+ 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$,应补充 NaCl 的质量是多少?若用生理盐水补充 [$\rho(\text{NaCl}) = 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$],应需生理盐水的体积是多少?
- 某患者需用 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $M_r = 180$)溶液,应在 $500 \text{ mL } 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液中加入多少毫升 $500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液?
- 欲使半透膜隔开的同温度的 A、B 两种稀溶液间不发生渗透,应使两溶液(A、B 中的基本单元均以溶质的“分子”化学式表示) ()
 - 质量分数相同
 - 物质的量浓度相同
 - 质量浓度相同
 - 渗透浓度相同