

第一章 溶液

溶液不仅在工农业生产、科学研究和日常生活中具有重要的作用，而且与医学有着密切的关系。人体内的血液、尿液、细胞内液等，均是水溶液；体内的许多化学反应是在溶液中进行的；所有的食物和药物必须先成为溶液才易被消化吸收；营养物的输送及废物的排出也无不与溶液有关。为此，本章介绍分散系的一些基本概念、溶液的常用组成标度、稀溶液的渗透压力和胶体分散系等内容。

第一节 分散系的分类

一种或几种物质分散在另一种物质中所形成的体系称为分散体系，简称分散系。分散系中被分散的物质称为分散相，容纳分散相的另一种物质称为分散介质。例如，水滴分散在空气中形成的云、雾，碘溶解在乙醇中形成的碘酒，它们都是分散系，其中水、碘是分散相，而空气、乙醇为分散介质。常见的水溶液，如 $9\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液（即生理盐水）， $50\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液是以 NaCl 或葡萄糖为分散相，水为分散介质。

体系中物理性质和化学性质完全相同的部分称为相。每一相内部是均匀的，相与相之间存在着界面。例如一杯水，各部分具有相同的物理性质和化学性质，所以是一个相，若加入一块冰，虽然它们的化学组成相同，由于物理性质不同，所以是两个相。只有一个相的分散系称为均相分散系，含有两个或两个以上相的分散系为非均相分散系。按照分散相粒子直径的大小分类，分散系可分为粗分散系、胶体分散系和分子分散系。

一、粗分散系

分散相粒子直径大于 100 nm ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)。悬浊液和乳状液就属于这类分散相，它们分别由固体小颗粒或液体小液滴分散在液体介质中形成。粗分散系由于分散相粒子大，能阻止光线通过，所以浑浊、不透明，体系不稳定，易自动沉降或分层，为非均相分散系。

二、胶体分散系

分散相粒子在 $1 \sim 100\text{ nm}$ 之间。按分散相粒子组成的不同，胶体分散系又可分为溶胶和高分子溶液。溶胶的分散相粒子是由许多难溶于水的分子或离子聚集而成，属于非均相分散系；高分子溶液的分散相粒子是单个的高分子，属于均相分散系。

三、分子分散系

分散相粒子直径小于 1 nm ，又称溶液或真溶液。由于分散相粒子是单个小分子和离子，不能阻止光线通过，所以透明，性质稳定，属于均相分散系。习惯上将溶液中的分散相称为溶质，分散介质称为溶剂，水是一种最常用的溶剂，未指明溶剂的溶液就是水溶液。现将分散系

的分类归纳如表 1-1 所示。

表 1-1 分散系的分类

分散相粒子大小	分散系分类	分散相粒子组成	一般性质	实 例
<1 nm	分子分散系	低分子、离子	均相,热力学稳定系统	NaCl、NaOH 等水溶液
1~100 nm	胶体分散系 { 溶胶	胶粒(分子、离子、原子的聚集体)	非均相,热力学不稳定系统	氢氧化铁溶胶、硫化砷溶胶等
	高分子溶液	高分子	均相,热力学稳定系统	蛋白质溶液、淀粉溶液
>100 nm	粗分散系	粗粒子	非均相,热力学不稳定系统	乳汁、泥浆等

第二节 溶液的组成标度

溶液是由溶质和溶剂组成的。溶液的某些性质决定于溶质的本性（如溶液的颜色、导电性等），另外一些性质则决定于溶液的组成标度，而与溶质本性无关（如溶液的渗透压等）。因此，溶液的组成标度是溶液的一个重要特征。溶液组成标度的表示方法很多，目前医学上常用以下几种表示方法。

一、质量分数

物质 B 的质量分数用 w_B 表示 定义为物质 B 的质量 m_B 除以溶液的总质量 m ：

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

w_B 用小数表示，也可以用百分数表示，SI(国际单位制) 单位为 1。例如，市售的浓盐酸中氯化氢的质量分数为 0.37 或 37%。

二、体积分数

物质 B 的体积分数用 φ_B 表示 定义为物质 B 的体积 V_B 除以溶液的体积 V ：

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1-2)$$

体积分数 φ_B 的 SI 单位为 1，同样用小数或百分数表示。

【例 1-1】 消毒乙醇的体积分数 $\varphi'_{乙醇} = 0.75$ ，现在要配制 500 ml 消毒乙醇，需要 $\varphi_{乙醇} = 0.95$ 的乙醇溶液多少毫升？

解：需 $\varphi = 0.95$ 的乙醇的体积为：

$$V = \frac{\varphi'_{乙醇} V'}{\varphi_{乙醇}} = \frac{0.75 \times 500 \text{ ml}}{0.95} = 395 \text{ ml}$$

三、质量浓度

物质 B 的质量浓度用符号 ρ_B 表示 定义为物质 B 的质量 m_B 除以溶液的体积 V ：

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

质量浓度的 SI 单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 医学上常用的单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。世界卫生组织建议，对于体液中少数相对分子质量尚未准确测定的物质可以暂时使用质量浓度。例如，免疫球蛋白 G(IgG) 的质量浓度的正常范围为 $7.60 \sim 16.60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【例 1-2】100 ml $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ (乳酸钠) 注射液中含 11.2 g $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ ，计算该注射液的质量浓度。

解：根据式 (1-3)，注射液的质量浓度为：

$$\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}) = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na})}{V} = \frac{11.2 \text{ g}}{0.100 \text{ L}} = 112 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

四、物质的量浓度

(一) 物质的量

物质的量是国际单位制中 7 个物理量之一。B 的物质的量用 n_B 表示，它是指给定的某一系统中，所包含某种特定粒子（基本单元）的数量，其单位为摩尔，符号为 mol。若一系统中所包含的某基本单元数与 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目相等，则称该系统的物质的量为 1 mol。 $0.012 \text{ kg } ^{12}\text{C}$ 的原子数目等于阿伏加德罗常数（约为 6.02×10^{23} ）。上述的基本单元可以是分子、原子、离子及其他粒子或这些粒子的特定组合，所以在使用单位摩尔时，必须注明基本单元。摩尔是描述基本单元的数量单位，而不是质量单位。

1 mol 物质的质量称为物质的摩尔质量，单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。物质的量 (n_B)、物质的质量 (m_B) 和摩尔质量 (M_B) 之间的关系可用下式表示：

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1-4)$$

【例 1-3】326 mg Na^+ 的物质的量是多少？

解：由于电子的质量远小于原子的质量，失去的电子的质量可略去不计，所以 Na^+ 的质量可看成 Na 原子的质量，其摩尔质量为 $23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，根据式 (1-4)， Na^+ 的物质的量为：

$$n_{\text{Na}^+} = \frac{m_{\text{Na}^+}}{M_{\text{Na}^+}} = \frac{0.326 \text{ g}}{23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.014 \text{ mol}$$

(二) 物质的量浓度

物质 B 的物质的量浓度用符号 c_B 表示，定义为物质 B 的物质的量 n_B 除以溶液体积 V 。

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-5)$$

浓度即物质的量浓度的简称。物质的量浓度的 SI 单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。医学上物质的量浓度常用单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。世界卫生组织建议：医学上表示体液的组成时，凡是相对分子质量 M_r 已知的物质，均应使用物质的量浓度。

【例 1-4】100 ml 正常人血清中含 10 mg Ca^{2+} 计算血清中 Ca^{2+} 的物质的量浓度。

解：根据式 (1-4) 和 (1-5)：

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{0.01 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.10 \text{ L}} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

物质 B 的质量浓度 ρ_B 与物质 B 的物质的量浓度 c_B 之间的关系为：

$$\rho_B = c_B M_B \quad (1-6)$$

【例 1-5】 100 ml 碳酸氢钠溶液中含 1.25 g 碳酸氢钠，计算该溶液的质量浓度和物质的量浓度。

解：根据式 (1-3) 质量浓度为：

$$\rho(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{V} = \frac{1.25 \text{ g}}{0.100 \text{ L}} = 12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据式 (1-6) 物质的量浓度为：

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{\rho(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

第三节 溶液的渗透压力

一、渗透现象与渗透压力

半透膜是一种只允许某些物质透过，而不允许另外一些物质透过的薄膜。许多天然或人造的薄膜对于物质的透过有选择性，如细胞膜、毛细血管壁、火棉胶膜等都是半透膜。

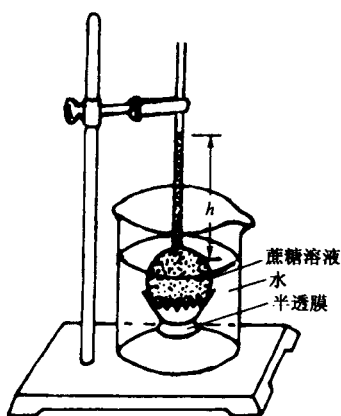


图 1-1 渗透装置

例如，亚铁氰化铜薄膜允许糖溶液中的水透过而不允许糖透过。用这种半透膜将装有蔗糖溶液的长颈漏斗上口扎紧，把漏斗倒置于盛有蒸馏水的烧杯中，并使膜内外液面相齐平。不久，膜内液面上升了（图 1-1）。溶液液面上升，意味着半透膜外的水分子透过半透膜进入蔗糖溶液，这种溶剂分子透过半透膜进入溶液的现象叫渗透现象。如果用半透膜将两种不同浓度的蔗糖溶液隔开，也会产生类似的现象，稀溶液中的水分子会透过半透膜进入到浓溶液而使浓溶液液面升高。由此可见，产生渗透现象应具备两个条件：一是有半透膜存在，二是膜两侧的溶液浓度不相等。渗透时，水或是从溶剂向溶液渗透，或是从稀溶液向浓溶液渗透，亦即渗透的方向总是趋向于减少膜两侧溶液的浓度差。

渗透现象产生的原因是由于蔗糖分子不能透过半透膜，而水分子可以从膜内、膜外两个方向透过半透膜。由于膜内、外两侧单位体积溶液中水分子数目不同，因此单位时间内，从膜外进入膜内的水分子数必然多于从膜内透出的水分子数，结果膜内溶液的体积逐渐增大，随着溶液液面的上升，溶液静水压逐渐增加，水分子向膜外透出的速度必然不断加快，当液柱上升到一定高度时，水分子向两个方向渗透的速度相等，此时达到渗透平衡，液面不再上升。

用半透膜将溶液与纯溶剂隔开，必然会发生渗透现象。为防止渗透现象的产生，必须在溶液的液面上施加一超额压力，这种恰好能阻止渗透进行，而施加于溶液液面上的超额压力称为溶液的渗透压力。渗透压力用符号 Π 表示，其 SI 单位为 Pa。

二、渗透压力与浓度、温度的关系

荷兰物理化学家 Van't Hoff 根据实验结果得出如下规律：稀溶液的渗透压力与溶液的浓度和热力学温度的乘积成正比。这个规律称为 Van't Hoff 定律，用方程式表示为：

$$\Pi = cRT \quad (1-7)$$

式中 Π 为溶液的渗透压力，其单位为 Pa； c 为溶液的物质的量浓度，单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； T 为热力学温度 ($T = 273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$) 单位为 K，常数 R 的数值与气体常数一样，即 $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。上式仅适用于非电解质溶液。由于非电解质在溶液中不发生解离，产生渗透效应的颗粒就是非电解质分子。因此，由 Van't Hoff 定律可以推导出一个重要的结论：一定温度下，稀溶液的渗透压力只与单位体积溶液内的溶质颗粒数目成正比，而与溶质的本性无关。

对于任何非电解质溶液，在相同温度下，只要物质的量浓度相等，它们的渗透压力也相等。例如，在相同温度下 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液与 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖溶液的渗透压力是相等的。

电解质溶液中，由于溶质解离，单位体积溶液中溶质的颗粒数目要比相同浓度的非电解质溶液多，所以渗透压力也大，因此计算电解质溶液的渗透压力应按下式进行：

$$\Pi = c_{Os}RT \quad (1-8)$$

c_{Os} 表示溶液的渗透浓度。

三、渗透浓度

渗透压力的大小既然与单位体积溶液内溶质的颗粒数目成正比，而与溶质本性无关，那么当温度一定时，就可以用溶质的颗粒浓度（即渗透浓度）来间接表示溶液渗透压力的大小。渗透浓度是指溶液中能产生渗透效应的各种溶质的颗粒的总浓度，用符号 c_{Os} 表示，其常用单位是 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于非电解质溶液，其渗透浓度等于物质的量浓度；对于强电解质溶液，其渗透浓度等于溶液中的离子总浓度。

【例 1-6】生理盐水的质量浓度为 $9.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算生理盐水的渗透浓度。

解：氯化钠是强电解质，在溶液中全部解离，所以渗透浓度为：

$$\begin{aligned} c_{Os} &= c(\text{Na}^+) + c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{NaCl}) \\ &= 2 \frac{\rho(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} \\ &= 2 \times \frac{9.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0.308 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 308 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

正常人血浆的渗透浓度约为 $300 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。表 1-2 列出了血浆中产生渗透作用的各种物质的平均浓度。

临床上也用 $\text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 来表示渗透浓度。

表 1-2 正常血浆中产生渗透作用的各种物质的平均浓度

物 质	$c/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	物 质	$c/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
Na^+	144	SO_4^{2-}	0.5
K^+	5	氨基酸	2
Ca^{2+}	2.5	肌 酸	0.2
Mg^{2+}	1.5	乳酸盐	1.2
Cl^-	107	葡萄糖	5.6
HPO_4^{2-}	1	蛋白质	1.2
HCO_3^-	27	尿 素	4

四、渗透压力在医学上的意义

(一) 等渗、低渗和高渗溶液

在同一温度下，渗透压力相等的两种溶液称为等渗液。渗透压力不等的两种溶液中，渗透压力相对较高的为高渗液；渗透压力相对较低的为低渗液。医学上，溶液的等渗、低渗和高渗是以血浆的渗透浓度为标准。正常血浆的渗透浓度约为 $300 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，凡在 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内的溶液称为等渗液；渗透浓度低于 $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称低渗液，渗透浓度高于 $320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称高渗液。

临床治疗中为病人大量输液时，应特别注意输液的渗透浓度。正常情况下，血浆内的渗透压力与红细胞内液的渗透压力相等，从而使红细胞维持正常的容积和形态。若大量输入低渗液，血浆浓度降低，血浆渗透压力也随着降低，血浆中的水分子将透过细胞膜而进入细胞内，使红细胞膨胀和破裂，发生溶血现象。若大量输入高渗液，血浆渗透压力将高于红细胞内液的渗透压力，红细胞内的水分子将透过细胞膜进入血浆，使红细胞皱缩，有可能黏成团块在小血管中形成血栓。有时根据需要，临床上也用高渗液进行静脉注射，此时必须注意注射量不宜太多，注射速度也不能太快。

(二) 晶体渗透压力和胶体渗透压力

血浆中既有小分子和小离子（如 Na^+ 、 K^+ 、葡萄糖、尿素等）也有高分子物质（如蛋白质等）。血浆总渗透压力为两者产生的渗透压力的总和。由小分子、小离子所产生的渗透压力称为晶体渗透压力，由高分子物质产生的渗透压力称为胶体渗透压力。正常血浆总渗透压力约为 770 kPa ，其中晶体渗透压力约为 766 kPa ，胶体渗透压力仅约为 4 kPa 。这是因为高分子物质的相对分子质量大，颗粒数目少，小分子物质的相对分子质量小，有的又可解离成离子，颗粒数目多，所以血浆渗透压力主要来源于晶体渗透压力。

人体内各种半透膜的通透性不同，所以晶体渗透压力和胶体渗透压力的生理功能也不一样。细胞膜只允许水分子透过而不允许其他分子、离子自由透过，而晶体渗透压力远大于胶体渗透压力，所以在正常状态下，血浆晶体渗透压力在调节细胞膜内外的水平衡、维持细胞的正常形态和功能方面起着重要作用（图 1-2）。

毛细血管壁的通透性与细胞膜不同之处在于除了蛋白质不能透过外，所有的小分子、小离子均能透过，因此，胶体渗透压力虽小，但在调节毛细血管内外水分的正常分布、维持血容量方面起着重要作用。

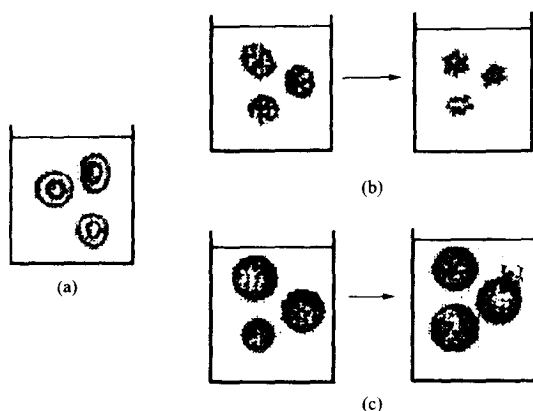


图 1-2 晶体渗透压力对红细胞的作用
(a) 在生理盐水中;(b) 在较浓的 NaCl 溶液中;(c) 在较稀的 NaCl 溶液中

第四节 胶体溶液的性质

胶体分散系是物质存在的一种状态。一种物质，当它以 $1\sim 100\text{ nm}$ 大小分散于另一种物质中时就成为胶体分散系。固体质点分散于液体介质中的胶体分散系称为溶胶，如：氯化钠在苯中以 $1\sim 100\text{ nm}$ 大小的聚集体粒子存在，形成溶胶。所以胶体是物质以一定分散程度存在的一种状态。

生物体内的蛋白质、原生质、淋巴液、血液以至病毒等都接近于胶体分散系。胶体分散系包括溶胶和高分子溶液，高分子溶液的分散相粒子是单个高分子化合物，属于均相体系，由于分子大小也在 $1\sim 100\text{ nm}$ 范围内，故归入胶体分散系，本节主要讨论溶胶的性质。

一、溶胶的性质

(一) 光学性质

当一束聚集的光线通过放在暗处的溶胶，在与光束垂直的方向可以看到一条明亮的光柱，这一现象称为 Tyndall 效应。这种光学现象的产生与入射光的波长、分散相粒子的大小有关。溶胶粒子的直径小于入射光的波长，光波可以绕过胶粒向各个方向传播，即发生光的散射，千千万万个胶粒的散射光组成了一条明亮的光柱。粗分散系中，由于分散相粒子直径大于入射光的波长，所以发生光的反射或折射，悬浊液、乳状液因此而显得混浊；真溶液的分散相粒子非常小，大部分光线可以直接透过去；高分子化合物对光的散射也很弱，因此，它们都没有明显的 Tyndall 效应。

(二) 动力学性质

用超显微镜观察溶胶，可以看到胶粒不停地做一种无秩序的运动，人们称之为布朗运动。分散介质分子由于热运动，不断地从各个方向不均匀地撞击胶粒，其运动必然毫无规律。布朗运动是胶粒扩散的基础，所谓扩散是指粒子自发地从浓度大的区域移向浓度小的区域，最后达到浓度均匀的过程，这是溶胶能保持相对稳定的原因之一。另一方面，在重力作用下，溶胶在放置过程中会发生沉降。当扩散和沉降这两个相反的作用速率相等时，即达到平衡状态，称为沉降平衡。平衡时底层的粒子浓度最大，随着高度的增加，粒子的浓度逐渐降低，形成一定的浓度梯度。

(三) 电学性质

1. 电泳

在溶胶中插入两个电极，通过直流电后如图 1-3 所示可以观察到 U 形管中一边的胶体界面上升，另一边的胶体界面下降。这说明胶粒向着电极移动，若溶胶为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 则向负极移动 若溶胶为 As_2S_3 则向正极移动。在电场作用下，胶粒在分散介质中定向移动的现象称电泳。根据其电泳方向，可判断它带何种电荷，例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒是带正电的。电泳技术在生物化学、免疫学及分子生物学等学科的应用很广泛，它可以用来分离氨基酸、蛋白质及核酸等。

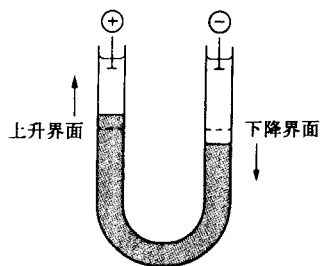


图 1-3 电泳装置

2. 胶粒带电原因

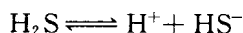
胶粒带电的主要原因是选择性吸附和表面分子的解离作用。

胶核能选择性吸附溶液中的一种离子在其表面上，使胶粒带电。

实验表明，胶核总是选择吸附与其组成相类似的离子，例如，按照下列反应制备 As_2S_3 溶胶时：

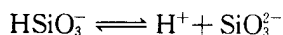
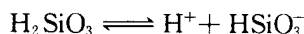


过剩的 H_2S 解离：



As_2S_3 胶核选择性吸附 HS^- 离子而带负电， H^+ 则留在分散介质中。

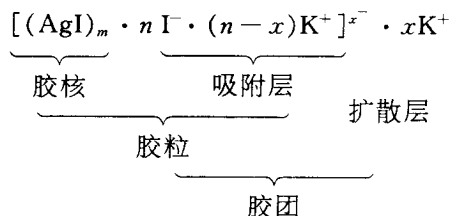
有些胶粒带电是因为胶粒表面上的分子与分散介质作用后发生了解离，一种离子进入了溶液，胶粒便带有与该离子相反的电荷。如硅酸溶胶胶粒表面上的 H_2SiO_3 分子解离后，解离生成的 H^+ 进入分散介质中， SiO_3^{2-} 则留在胶粒上而使胶粒带负电。



二、胶团的结构

根据大量事实，人们提出了溶胶的基本单元——胶团的双电层结构理论。现以 AgI 溶胶为例说明胶团的结构。当 AgNO_3 的稀溶液与 KI 的稀溶液作用时，若其中有任何一种溶液适当过量，就能制成稳定的 AgI 溶胶。许多（约 10^3 个） AgI 分子聚集成 $1\sim 100\text{ nm}$ 大小的颗粒，构成胶粒的核心，称为胶核。若 KI 过量，胶核选择吸附若干个 I^- 而带负电荷。溶液中的反离子 K^+ ，一方面由于静电作用有靠近胶核的趋势，另一方面由于扩散又有远离胶核的趋势。胶核表面的 I^- 与靠近的 K^+ 构成了吸附层，胶核和吸附层统称为胶粒，疏散地分布在胶粒周围的 K^+ 构成了扩散层如图 1-4 所示。

双电层就是指带有相反电荷的吸附层和扩散层。胶粒与扩散层构成胶团，其结构可表示如下：



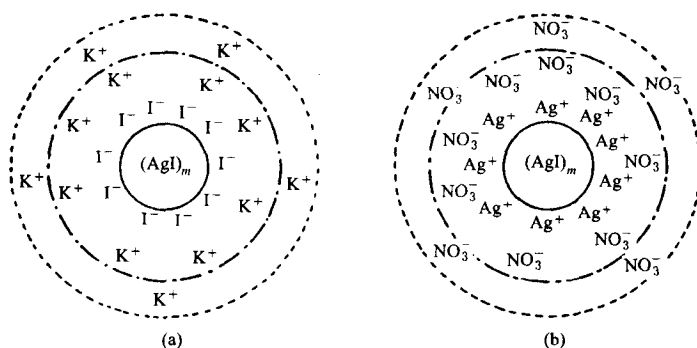


图 1-4 AgI 溶胶粒子的胶团示意图

三、溶胶的稳定性和聚沉

溶胶是热力学不稳定体系，有自发地降低分散度的倾向，使分散相小粒子合并成大粒子。事实上，经纯化的溶胶可以保存相当长的时间。什么原因使溶胶具有一定的稳定性呢？主要原因是胶粒带电及水化膜的存在。胶粒带有同种电荷，胶粒之间必然存在斥力，这种斥力阻止了胶粒的相互接近而聚集。另一方面，胶粒吸附的离子及扩散层中的反离子都是水化的，所以胶粒是一个具有水化膜的粒子，水化膜也能阻止胶粒的聚集。

溶胶的稳定性是相对的、有条件的。如果减弱或消除使溶胶稳定的因素，胶粒就会聚集成较大的颗粒沉降下来，这个过程称为聚沉。促使溶胶聚沉的方法很多，主要有以下几种：

（一）加入电解质

在溶胶中加入少量电解质就能使溶胶聚沉。这是因为加入电解质后，溶液中离子浓度增大，为更多的反离子进入吸附层创造了条件，从而减少甚至中和了胶粒所带的电荷，导致胶粒之间的斥力减少，使它们在碰撞时有可能合并成大颗粒，最终聚沉下来。不同的电解质对溶胶的聚沉能力是不同的，通常用聚沉值来表示电解质的聚沉能力，使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最低浓度即为聚沉值，其单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。聚沉值越小，表示该电解质聚沉能力越强。实验表明电解质对溶胶的聚沉作用主要是由于与胶粒带相反电荷的离子引起的，该离子所带电荷越多，聚沉能力就越强。例如， NaCl 、 CaCl_2 、 AlCl_3 三种电解质对带负电荷的 As_2S_3 溶胶的聚沉值分别为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.65 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.093 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

（二）加入带相反电荷的溶胶

混合两种带相反电荷的溶胶，由于带正、负电荷的胶粒相互结合，而引起溶胶的聚沉称为互相聚沉。如果要达到完全聚沉，其中一种溶胶的电荷量必须恰好中和另一种溶胶的电荷量，否则聚沉就不完全或不能发生。

溶胶的互相聚沉作用可用来净化水。天然水中常含有带负电荷的胶体杂质，如果在水中加入一些带相反电荷的高价离子的盐，如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的盐，盐水解生成了带正电荷的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，便与水中杂质发生互相聚沉。

除上述两个方法外，提高溶胶的浓度或温度，也会促使溶胶聚沉。

第五节 表面活性剂和乳状液

一、表面张力和表面能

物质的表面分子和其内部分子所处的状态是不同的,以气-液界面为例,液体内部分子受到相邻周围分子的作用力是对称的,因而相互抵消,表面层分子由于四周受力不对称,其结构使分子受到一个垂直于界面而向内的吸引力,如图 1-5 所示。所以表面分子有向内运动的趋势,亦即表面有一种抵抗扩张的力,即表面张力 σ 。欲把内部的分子移到界面上,就必须克服这种吸引力而作功,所作的功转变为表面层分子的位能,叫表面能,它是界面分子高出界面内部分子的能量。可以证明表面能 G 等于表面张力 σ 与表面积 A 的乘积:

$$G = A\sigma$$

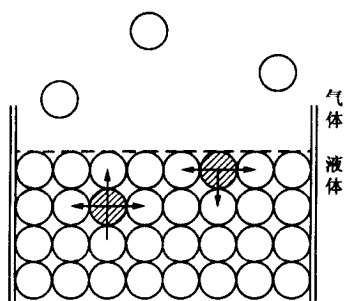


图 1-5 表面张力的来源

对于一定质量或体积的某一液体或固体体系,分割得越细,则其表面积越大。由此可推知,溶胶体系中有极大的表面能。表面能愈大,体系愈不稳定,因此体系有自发降低表面能的趋势,而且表面能越大,降低的趋势也越大。表面能的减小可通过下列途径来实现:自动减小表面积,或自动减小表面张力,或者两者都自动减小。一定温度下,纯液体的 σ 是常数,其表面能的减小只能用减小 A 的方法 因此自由液滴总是呈球形。对那些表面积难以自动缩小的体系来说,往往通过吸附作用或加入表面活性剂的方法来改变表面组成 从而减小 σ , 以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浓度自动发生变化的过程。吸附作用可发生在任何两相界面,例如,气-固、液-固、液-液等界面。

(一) 固体表面的吸附

固体的表面积无法自动变小,所以固体表面能的降低,常常通过吸附作用来进行。具有吸附能力的物质叫吸附剂,由于它们表面积很大,所以有很强的吸附能力,常见的吸附剂有活性炭、硅胶、活性氧化铝等。活性炭具有很多细孔,当它与气体接触时,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。硅胶、氧化铝在色谱法中有重要的应用。此外,葡聚糖凝胶、聚己内酰胺、大孔交酯树脂等也是近年来用于色谱技术的固体吸附剂。

(二) 液体表面的吸附

当液体中溶有某种物质时,液体的表面张力即发生变化。不同种类的物质使液体表面张力发生的变化,可分为三种类型,如图 1-6 所示。曲线 1 表示表面

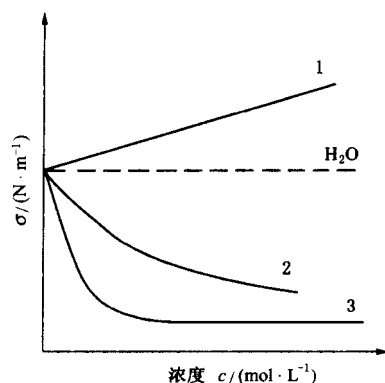


图 1-6 不同溶质水溶液的表面张力变化

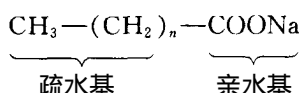
张力随溶质浓度的增加而稍有升高，无机盐、碱等溶质属这种情况。曲线 2 表示表面张力随溶质浓度的增加而不断降低，属于此类的溶质为低级脂肪酸、醇、醛等有机物。曲线 3 表示溶质浓度很小时，表面张力随浓度的增加而急剧下降，到一定程度后又保持不变，肥皂、季铵盐、烷基苯磺酸盐等属于这种情况。

使水的表面张力显著降低的物质称为表面活性物质，上述第三类物质即为表面活性物质。表面活性物质在溶液表面层的浓度大于它在内部的浓度。

三、表面活性物质

(一) 结构特点

所有的表面活性物质在结构上有一个共同的特点：它们的分子都由极性基团和非极性基团两部分组成。



极性基团是亲水的，如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等；非极性基团是疏水性的或亲脂性的，例如烃基、苯基等。高级脂肪酸钠盐（肥皂）是一种典型的表面活性剂。

(二) 表面活性物质的性能及其应用

所有的表面活性物质都有一种分子的定向排列性能。若将表面活性物质加入油水混合液中，在油水界面上，亲水基指向水，疏水基则指向油，形成如图 1-7 的排列，该现象称为分子的定向排列。利用表面活性物质的这一性能可以制备稳定的乳状液。将水和油（指一切不溶于水的有机液体）剧烈振荡后静置片刻，油水将会自行分层，得不到稳定的乳状液，这是因为表面能随着分散度的增加而增加，小液滴的自行结合，可以使表面能降低。要制得稳定的乳状液，必须加入第三种物质，该物质称为乳化剂。常用的乳化剂是一些表面活性物质。在乳状液中加入表面活性物质振摇后，乳化剂分子会在油水界面作定向排列，不仅降低了相界面上的表面张力，而且由于形成了具有一定机械强度的单分子保护膜，阻止了油滴之间的聚集，从而提高了乳状液的稳定性。乳化剂的这种作用称为乳化作用。乳状液可分为水包油型（O/W）和油包水型（W/O）两类（见图 1-8）。

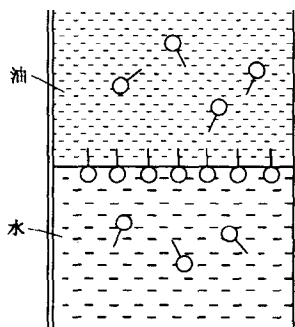
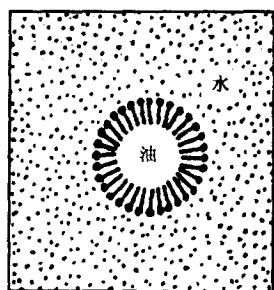
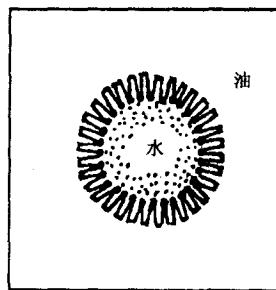


图 1-7 表面活性物质在油水界面上的排列



水包油乳状液



油包水乳状液

图 1-8 乳状液示意图

乳化作用在医学上有重要意义。食物中的脂类不溶于消化液，消化脂类的酶则是水性的，因此消化作用仅在水、脂类的界面上进行。胆汁酸盐的乳化作用使脂类的表面积大为增加，从而加速了脂类的消化和吸收。同理，许多外用药制成乳膏，消毒和杀菌药物制成乳剂，其药效可以大大提高。

第六节 高分子化合物溶液

一、高分子化合物的概念

高分子化合物是指相对分子质量在 $10^4 \sim 10^6$ 的大分子，例如淀粉、橡胶、蛋白质、核酸等。它们是由许多简单化合物（单体）缩合或聚合而成，因此又称为高聚物。如纤维素分子是由许多葡萄糖单体按一定的方式连结而成，其化学式可写作 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ， n 为聚合度，每个分子的聚合度并不一定相同，天然纤维素的聚合度为 $1\,200 \sim 1\,600$ 。由此可见，高分子的大小是不尽相同的，高分子化合物是由分子大小不同的同系物组成的化合物，它们的相对分子质量是一种平均相对分子质量。

高分子的形状是多种多样的，大多数高分子是有支链或无支链的线型结构。例如，纤维素是没有支链的线型结构，支链淀粉分子呈分支状，糖原有较密的分支状结构。少数高分子形状为球状、棒状（如卵白朊、肌朊）。

高分子化合物内每个单体都处于运动状态，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弯曲恢复原来状态的趋势，这意味着高分子化合物常具有一定的弹性。

二、高分子化合物溶液的特征

某些高分子化合物能与分散介质直接作用而自动形成溶液。高分子化合物在形成溶液时，低分子的分散介质分子进入高分子化合物链间的速率远比高分子扩散到分散介质中的速率快，分散介质分子进入后就会使高分子卷曲的分子链慢慢舒展开来，高分子的体积显著胀大，最后达到完全溶解。高分子溶液属于均相分散系，其分子大小属于胶体范围，故被列入胶体分散系。高分子溶液与溶胶既有相似之处，又有本质区别，两者性质上的异同如表 1-3 所示。

表 1-3 溶胶和高分子溶液性质的比较

溶 胶	高 分 子 溶 液
相 同 性 质	
1. 粒子大小达到 $1 \sim 100\text{ nm}$ 2. 扩散慢 3. 不能透过半透膜	分子大小达到 $1 \sim 100\text{ nm}$ 扩散慢 不能透过半透膜
不 同 性 质	
1. 胶粒由许多分子聚集而成 2. 分散相和分散介质间的亲和力小(不溶解) 3. 非均相体系 4. 热力学不稳定体系,加少量电解质即聚沉 5. 黏度小	分散相粒子是单个分子 分散相和分散介质间的亲和力大(自动分散) 均相体系 热力学稳定体系,加大量电解质才凝聚 黏度大

三、高分子溶液对溶胶的保护作用

若在溶胶中加入足量的高分子溶液，由于溶胶胶粒的表面被卷曲的高分子所包围，阻碍了胶粒间的相互接触，从而增加了溶胶的稳定性，这种现象称为高分子溶液对溶胶的保护作用。蛋白银就是以蛋白质保护的银溶液，常用作体表的杀菌药物。保护作用在生理过程中很重要，健康人血液中的微溶性无机盐、碳酸镁、磷酸钙等以溶胶状态存在，由于被血清蛋白保护着，所以它们在血液中的浓度比在纯水中的大。当发生某些疾病使血液中蛋白质减少，就可导致溶胶聚沉而堆积在身体的某个部位，形成某些器官的结石。

四、凝 胶

(一) 凝胶的形成

多数高分子溶液在适当条件下，黏度逐渐增大，最后失去流动性，成为弹性半固体，这一现象称为胶凝，所形成的半固体称为凝胶。不仅高分子溶液可以形成凝胶，某些溶胶如硅胶、氢氧化铁溶胶等，在适当条件下也可形成凝胶。凝胶的形成是因为高分子或溶胶粒子互相接近形成了线状结构，彼此又在结合点上交联起来形成立体的网状结构，分散介质被包围在网眼中，不能自由流动，形成半固体。由于立体网状结构不很牢固，所以凝胶具有弹性。

凝胶和胶凝过程在医学和生物学上具有重要意义，生物体中的肌肉、软骨、指甲、皮肤、毛发等都是凝胶，它们一方面具有一定的强度，可以保持一定的形状，另一方面又能使许多物质在其中进行物质交换。

各种凝胶在冻态时，弹性大致相同，干燥后就表现出很大差别。一类凝胶为脆性凝胶，其烘干后体积缩小不多，但失去弹性，如硅胶等无机凝胶。另一类凝胶叫作弹性凝胶，其烘干后虽然体积缩小很多，但仍保持弹性，肌肉、软骨、脑髓、琼脂及其他高分子溶液所形成的凝胶都属于此类。

(二) 凝胶的性质

1. 溶胀

弹性凝胶和脆性凝胶最显著的差异，就在于干燥凝胶吸收液体的作用。干燥的弹性凝胶放入适当的液体中会自动吸收液体而体积胀大，这个过程叫溶胀。脆性凝胶没有这种性质。溶胀可分为有限溶胀和无限溶胀两类。有些弹性凝胶的溶胀只能到一定的程度。例如木耳、琼脂在水中的溶胀。有些凝胶却能无限地吸收液体，直到最后形成溶液，这种溶胀叫无限溶胀，如骨胶在热水中的溶胀。溶胀在生理过程中起着重要的作用，有机体愈年轻，溶胀能力愈强，随着有机体的衰老，溶胀能力逐渐减弱，比如血管硬化与构成血管壁的凝胶溶胀能力降低有关。药用植物的浸提过程中，植物组织必须溶胀后，使凝胶网架张大，才能将包含在凝胶网架中的有效成分提取出来。

2. 离浆

凝胶在放置过程中，部分液体会自动分离出来，使凝胶本身体积缩小的现象称为离浆。腺体分泌、血液凝固有血清分出等是离浆的常见例子。离浆是高分子之间继续交联、溶剂从网状结构中被挤出所致，其本质是溶胀的逆过程。

本 章 小 结

一种或几种物质在另一种物质中所形成的体系称为分散体系，简称分散系。分散系由分

散相和分散介质组成。溶液就是一种分散系，水是常见的分散介质。

根据分散相粒子的大小，分散系可分为分子分散系、胶体分散系和粗分散系三类。分散系中分散相和分散介质的组成情况即组成标度，有不同的表示方法。常用的有质量浓度、物质的量浓度等。

渗透压力是溶液的内在特性。渗透现象产生的条件：一是有半透膜的存在，二是膜两边存在渗透浓度差。渗透的方向是溶剂分子通过半透膜进入溶液或由稀溶液进入浓溶液。渗透压与浓度、温度的关系用 Van't Hoff 公式表示， $\Pi = cRT$ 。对于电解质溶液，则公式应写成 $\Pi = icRT$ 。 i 为 1 mol 溶质分子解离产生的粒子的物质的量，如 NaCl 的 i 近似为 2。公式中 ic 即渗透浓度，用 c_{Os} 表示，它表示溶液中能产生渗透效应的各种溶质的颗粒总浓度，其常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。正常人血浆的渗透浓度为 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此范围内的溶液即为等渗溶液。细胞在等渗溶液中形态不变。

溶胶是多相分散系。高度分散和热力学不稳定性是溶胶的基本特性。溶胶具有 Tyndall 效应可与溶液区分。溶胶胶核表面的选择性吸附和胶核表面分子的解离可使胶核带电。这是溶胶稳定的主要因素。加入电解质可破坏其稳定因素而聚沉。电解质中与胶核带相反电荷的离子起主要作用。

能显著降低水的表面张力的物质称为表面活性剂。表面活性剂分子中一般都同时含有疏水性基团和亲水性基团。常用的乳化剂是一些表面活性物质，可使乳浊液得以稳定。乳浊液又可分为油包水型 (W/O) 和水包油型 (O/W)。

高分子化合物是由单体缩合或聚合而成，它的相对分子质量是平均值。高分子化合物在形成溶液时先溶胀，再溶解。高分子化合物对溶胶有保护作用。

多数高分子溶液在适当条件下能形成凝胶，凝胶的主要性质为溶胀和离浆。

习 题

- 要配制 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 1 000 ml，需要密度为 $1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、质量分数为 37% 的浓盐酸多少毫升？
- 某患者需补 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol K}^{+}$ ，问需用多少支 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 针剂（每支 10 ml）加到葡萄糖溶液中静脉滴注？
- 37℃ 时血浆的渗透压力为 770 kPa，计算与血浆等渗的葡萄糖溶液的物质的量浓度及质量浓度。
- 分别比较下列各组溶液中两种溶液渗透压力的高低，各组中两溶液如用半透膜隔开，指出水的渗透方向。
 - $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖与 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖；
 - $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖；
 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl；
 - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 。
- 将 100 ml 的生理盐水和 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖 100 ml 混合，此溶液的渗透浓度为多少？
- 静脉注射用 KCl 溶液的极限质量浓度为 $2.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，若在 250 ml 葡萄糖溶液中加入 1 安瓿 (10 ml) $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液，所得混合液中 KCl 的质量浓度是否超过了极限值。
- 将 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液 50 ml 与 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液 10 ml 混合制备 AgCl 溶胶。
 - 写出胶团结构示意图 (2 比较 Na_3PO_4 、 MgSO_4 、 AlCl_3 对该溶胶的聚沉能力。

(顾国耀)

第二章 化学反应速率和化学平衡

化学反应速率是研究化学反应进行的快慢及影响因素，属化学动力学范畴；而化学平衡是讨论化学反应在给定条件下进行的程度，属化学热力学范畴。这是化学反应中两个极为重要的问题，本章就此进行讨论。

第一节 化学反应速率的概念

一、化学反应速率

化学反应速率是衡量化学反应过程进行的快慢，即反应体系中各物质的数量随时间的变化率。用反应进度 ξ^* 的概念来表示，则反应速率 v 可定义为：单位体积内反应进度随时间的变化率 即：

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2-1)$$

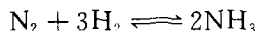
式中 V 为体系的体积。对任一个化学反应计量方程式，则有：

$$d\xi = \nu_B^{-1} \cdot dn_B \quad (2-2)$$

式中 n_B 为 B 的物质的量 ν_B 为 B 的化学计量数 ξ 的单位为 mol。若将上式改写，则有：

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{\nu_B dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (2-3)$$

如合成氨的反应：



$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dc(\text{N}_2)}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc(\text{H}_2)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc(\text{NH}_3)}{dt} \quad (2-4)$$

因此，选择反应系统中任何一种物质的浓度随时间的变化率来表示反应速率，其数值都是相同的。由于 v 与化学计量数 ν_B 有关，所以在表示反应速率时，必须写明相应的化学反应计量方程式。

反应速率是反应体系中各物质的浓度随时间的变化率，因而它具有“浓度·时间⁻¹”的量纲。其中的浓度用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示，而时间则根据需要可用 s(秒), min(分), h(小时) 等表示。

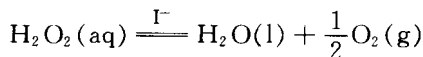
反应速率有平均速率和瞬时速率两种表示形式。

* 化学反应进度是化学中新引入的量，表示化学反应进行的程度，常用符号 ξ 表示，其定义式为 $\xi = \frac{n_B(t) - n_B(0)}{\nu_B}$ ，单位为摩尔 式中 ν_B 为化学计量数（规定反应物化学计量数为负，生成物化学计量数为正）。

二、化学反应的平均速率

化学反应的平均速率一般用一定时间内反应物浓度减少或生成物浓度的增加的量与反应时间间隔的比值来表示。

现以 H_2O_2 的分解为例，进一步说明反应速率的概念。在室温与含有少量 I^- 的情况下，过氧化氢 (H_2O_2) 水溶液的分解反应为：



通过测定不同反应时间生成氧气的量，便可计算出 H_2O_2 浓度随时间的变化。若有一份浓度为 $0.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 溶液（含有少量 I^- ），它在分解过程中浓度变化如表 2-1 所示。将 H_2O_2 浓度对时间作图，得图 2-1。

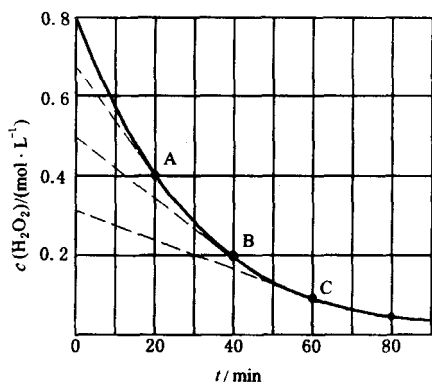


表 2-1 H_2O_2 水溶液在室温时的分解

t/min	$[\text{H}_2\text{O}_2]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\bar{v}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
0	0.80	
20	0.40	$0.40/20 = 0.020$
40	0.20	$0.20/20 = 0.010$
60	0.10	$0.10/20 = 0.0050$
80	0.050	$0.050/20 = 0.0025$

图 2-1 H_2O_2 分解反应的浓度-时间曲线

由表 2-1 可知，在反应刚开始时，第一个 20 min 内 H_2O_2 的浓度降低较快，以后逐步减少，因此表 2-1 中的 $\bar{v}$ 仅表示某一个 20 min 间隔内的平均速率：

$$\bar{v} = - \frac{\Delta c(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$$

三、化学反应的瞬时速率

由于 H_2O_2 的分解速率是随 H_2O_2 的浓度变化而变化，而浓度又随时间的变化而改变，为了确切地表示反应的真实速率，通常用瞬时速率来表示。瞬时速率即缩短时间间隔，令 Δt 趋近于零时的速率。通常所表示的反应速率均指瞬时速率。

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta c(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = - \frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$$

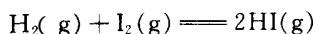
反应的瞬时速率可通过作图法求得。如要求在第 20 min 时 H_2O_2 分解的瞬时速率，可在图 2-1 的曲线上找到对应于第 20 min 时的 A 点，求出曲线上 A 点切线的斜率，即为第 20 min 时的瞬时速率：

$$v_{20\text{min}} = - \frac{(0.40 - 0.68) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{20 \text{ min}} = 0.014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

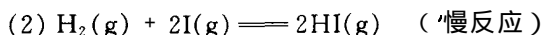
如求第 40 min 时 H_2O_2 分解的瞬时速率, 可通过求出曲线上 B 点切线的斜率而得:

$$v_{40\text{min}} = - \frac{(0.20 - 0.50) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{40 \text{ min}} = 0.0075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

H_2O_2 的分解是一个简单反应, 但这类反应并不多。许多化学反应并不是按反应计量方程式一步直接完成, 而是经历了一系列单一的步骤, 这类反应称为复合反应。如反应:



它是由两步组成的:



实验证明, 第二步反应较慢, 这一步慢反应限制了整个复合反应的速率, 故称速率控制步骤。

四、元反应和反应分子数

一步就能完成的化学反应又称为元反应。元反应中反应物微粒数之和称为反应分子数, 它是需要同时碰撞才能发生化学反应的微粒数。元反应的反应分子数可以分为单分子反应、双分子反应和三分子反应。如上述 $\text{I}_2(\text{g})$ 分子的解离为单分子反应。 $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的分解为双分子反应, $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。而 H_2 与 2I 的反应为三分子反应, $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 。已知的三分子反应不多 因为要 3 个分子同时碰撞且发生反应的可能性很小。至于三分子以上的反应, 至今尚未发现。

第二节 碰撞理论简介

不同化学反应的反应速率各不相同, 这种不同是由反应物分子的内部结构所决定的, 它是影响反应速率的内因。为了讨论化学反应是如何发生的, 是如何由反应物转变成产物的, 前人借助于分子运动论和分子结构的知识, 逐渐形成了两种主要的反应速率理论, 这就是碰撞理论和过渡态理论。本节只介绍碰撞理论。

一、有效碰撞与弹性碰撞

1918 年美国化学家 Lewis G. N. 运用气体分子运动理论, 提出了碰撞理论: 化学反应是通过原子的重新组合来完成的, 在组合过程中, 必须破坏反应物分子中的化学键, 才能形成产物分子中的化学键。而旧键的断裂和新键的形成, 是通过反应物分子之间的相互碰撞来完成的。

对一般反应而言, 大部分的碰撞都不能发生反应。根据气体分子运动理论可以计算, 在标准状态下, 每秒钟单位体积内每个分子的碰撞数约为 10^{35} 如每次碰撞都能起反应 则所有的气体反应都成爆炸反应, 瞬间即能完成。但实际上测得的反应速率远比计算值小, 也即只有很少数的碰撞才能发生反应。把能发生反应的碰撞叫作有效碰撞, 而大部分不发生反应的碰撞叫作弹性碰撞。

二、活化分子与活化能

具有较大的动能并能够发生有效碰撞的分子称为活化分子, 通常它只占分子总数中的一