

21

世纪

高等医学院校教材

郭秀英
刘洛生

主编

医用 基础化学



科学出版社

21 世纪高等医学院校教材

医用基础化学

郭秀英 刘洛生 主编

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书为 21 世纪高等医学院校教材,根据卫生部统一颁布的高等医药院校《医用基础化学教学大纲》编写。全书共分 13 章,分别介绍了溶液,电解质溶液,缓冲溶液,化学反应的能量变化、方向和限度,化学反应速度,氧化还原反应与电极电势,原子结构和元素周期律,分子结构,配位化合物,滴定分析法,可见-紫外分光光度法,表面现象和胶体体系,生物无机化学等化学基本知识。各章内容编排科学、由浅入深、层次分明,便于教师讲授;每章后附有习题,利于学生自学。本书不仅可供医学院校各专业学生使用,也可供相关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

医用基础化学/郭秀英,刘洛生主编.-北京:科学出版社,2001.8

21 世纪高等医学院校教材

ISBN 7-03-009453-0

I. 医… I. ①郭… ②刘… II. 医用化学-医学院校-教材 IV
.R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 045991 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 8 月第 一 版 开本:850×1168 1/16

2001 年 8 月第一次印刷 印张:28 3/4

印数:1-4 000 字数:588 000

定价:39.00 元(全二册)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

医用基础化学

主 编 郭秀英 刘洛生

副 主 编 (以姓氏笔画为序)

王兴坡 孟凡德 赵全芹

编 者 (以姓氏笔画为序)

王兴坡 刘洛生 孟凡德

赵全芹 赵兴国 郭秀英

前 言

本教材是 21 世纪高等医学院校教材之一,由山东大学化学化工学院长期从事医用基础化学教学的教师编写。教材内容以卫生部颁布的高等医药院校《医用基础化学教学大纲》为依据,并在前人工作的基础上进行修改编写。编写中认真总结了教师多年教学中积累的经验,同时也考虑到专业的特点及有关学科的发展。各章内容的编排尽量符合认识规律,由浅入深,层次分明,概念清楚,结论明确,以便于教师讲授和学生自学。第十三章“生物无机化学”,不要求讲授,仅供教师与学生参考。

本教材介绍了溶液,电解质溶液,缓冲溶液,化学反应的能量变化、方向和限度,化学反应速度,氧化还原反应与电极电势,原子结构和元素周期律,分子结构,配位化合物,滴定分析法,可见-紫外分光光度法,表面现象和胶体体系,生物无机化学等化学基本知识。

参加本书编写的有郭秀英(第四、第九、第十一章)、刘洛生(第六、第七、第十三章)、王兴坡(第二、第三章)、孟凡德(第一、第十章)、赵全芹(第五、第八章)、赵兴国(第十二章)。

本教材供临床、预防、口腔、儿科医学类及护理专业本科学生使用,亦可作为相近专业的化学教材,或供专科学生使用及其他自然科学专业的师生和科技人员参考。

限于编者水平,书中不妥和错误之处,敬请读者批评指正。

编者

2001 年 4 月

目 录

第一章 溶液	(1)
第一节 溶液的一般概念.....	(1)
第二节 物质的溶解度.....	(3)
第三节 溶液的浓度.....	(8)
第四节 稀溶液的通性	(13)
习题	(24)
第二章 电解质溶液	(26)
第一节 强电解质溶液与弱电解质溶液	(26)
第二节 酸碱理论	(35)
第三节 溶液的酸度及有关计算	(41)
第四节 难溶电解质的沉淀溶解平衡	(47)
习题	(53)
第三章 缓冲溶液	(55)
第一节 缓冲溶液的概念及缓冲作用原理	(55)
第二节 缓冲溶液的 pH 值	(57)
第三节 缓冲容量	(62)
第四节 缓冲溶液的配制	(65)
第五节 常用的缓冲溶液	(67)
第六节 缓冲溶液在医学上的意义	(73)
习题	(74)
第四章 化学反应的能量变化、方向和限度	(76)
第一节 热力学的几个常用术语	(76)
第二节 能量守恒和化学反应的热效应	(78)
第三节 化学反应的方向和推动力	(84)
第四节 化学平衡	(92)
习题	(97)
第五章 化学反应速度	(99)
第一节 化学反应速度和反应机制	(99)
第二节 化学反应速度理论简介.....	(101)
第三节 浓度对化学反应速度的影响.....	(104)
第四节 温度对化学反应速度的影响.....	(110)

第五节 催化剂对化学反应速度的影响·····	(114)
习题·····	(118)
第六章 氧化还原反应与电极电势·····	(119)
第一节 基本概念·····	(119)
第二节 原电池·····	(122)
第三节 电极电势·····	(125)
第四节 影响电极电势的因素·····	(134)
第五节 电势法测定溶液的 pH 值·····	(141)
第六节 生物体内的氧化还原电势·····	(142)
习题·····	(145)
第七章 原子结构和元素周期律·····	(147)
第一节 核外电子运动状态的近代概念·····	(147)
第二节 氢原子的原子轨道和电子云·····	(151)
第三节 多电子原子结构和周期系·····	(160)
第四节 元素性质的周期性和原子结构的关系·····	(169)
习题·····	(172)
第八章 分子结构·····	(173)
第一节 离子键理论·····	(173)
第二节 共价键理论·····	(176)
第三节 分子间作用力·····	(198)
习题·····	(206)
第九章 配位化合物·····	(207)
第一节 配位化合物的基本概念·····	(207)
第二节 配合物的化学键理论·····	(211)
第三节 配位平衡·····	(222)
第四节 螯合物·····	(227)
第五节 配合物在生物、医药等方面的应用·····	(229)
习题·····	(230)
第十章 滴定分析法·····	(232)
第一节 概述·····	(232)
第二节 酸碱滴定法·····	(235)
第三节 氧化还原滴定法·····	(250)
第四节 配位滴定法·····	(258)
第五节 分析结果的误差·····	(264)
习题·····	(268)
第十一章 可见-紫外分光光度法·····	(269)
第一节 分光光度法的基本原理·····	(269)
第二节 可见分光光度法·····	(272)

第三节 显色反应及影响因素.....	(276)
第四节 分光光度法的误差来源和测定条件的选择.....	(278)
第五节 紫外分光光度法.....	(279)
习题.....	(281)
第十二章 表面现象和胶体体系.....	(283)
第一节 表面现象与吸附.....	(284)
第二节 溶胶的制备和净化.....	(290)
第三节 溶胶及其基本性质.....	(292)
第四节 蛋白质溶液.....	(298)
第五节 凝胶和膜平衡.....	(303)
习题.....	(306)
第十三章 生物无机化学.....	(307)
第一节 生物体——特定的化学环境.....	(307)
第二节 人体中的化学元素.....	(313)
第三节 生物无机化学的研究方法与研究内容.....	(316)
习题.....	(324)
附录.....	(325)
一、中华人民共和国法定计量单位	(325)
二、常用的物理常数	(327)
三、单位换算	(328)
四、一些物质的基本热力学数据	(328)
五、溶液的比重和质量百分比	(330)
六、平衡常数	(332)
七、标准电极电势表	(337)
八、标准原子量表(1981)	(339)
九、元素周期表	(341)

第一章

溶 液

在生产、科研以及医学实践中,溶液起着重要的作用。许多化学反应都是在溶液中进行。在研究溶液中反应的规律时,必须知道溶液的浓度。在农业、医疗工作中,也需要一定浓度的药剂溶液,才能杀死害虫、消灭细菌,达到防治病的效果。溶液与生命过程的关系也极为密切,例如人体的体液主要是溶液,故食物的消化和吸收、营养物质的运输和转变都离不开溶液,不了解溶液的性质就不能了解生命现象。

第一节 溶液的一般概念

一种或几种物质以较小颗粒分散在另一种物质中所形成的体系,称为分散体系(dispersion system)。分散体系中被分散的物质称为分散相(disperse phase)或分散质,另一种物质称为分散介质(disperse medium)或分散剂。

溶液是一种物质(溶质)以分子或离子的状态,均匀地分布在另一种物质(溶剂)中形成的单相稳定分散体系。溶液又称真溶液,它具有高度的稳定性,只要条件(温度、溶剂等)不发生变化,无论放置多久,溶质都不会析出。溶液并不限于液态,任何聚集状态都可以组成溶液。例如,气体混合物是气态溶液,铜银合金是固态溶液等。通常所说的溶液是指液态溶液。

溶液是由溶质和溶剂组成的,但二者只具有相对的意义。通常不指明溶剂时,就是指水溶液。气体或固体溶解在液体中形成的溶液,通常前二者称为溶质;两种液体互溶而形成的溶液,含量少者为溶质,但两种液体有一种是水时,习惯上把水称为溶剂,例如含量为 75% 的消毒酒精,虽然酒精的量多于水,但酒精为溶质,水为溶剂。

一、水合作用

当把固体物质放在水中时,其表面上的分子或离子,由于本身的振动以及受到水分子的撞击和吸引,就逐渐脱离固体表面而进入水中,随之向水中扩散。另外,溶质的分子或离子与溶剂水的分子还有相结合的作用。例如,把白色的硫酸铜(CuSO_4)溶解于水,立即得到蓝色的水合铜离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的溶液。

溶质的分子或离子与溶剂的分子相结合的作用,称为溶剂合作用(solvation)。对于水溶液来说,这种作用则称为水合作用(hydrated effect)。结合的产物称为水合物(hydrate)或水合离子(hydrated ion)。

图 1-1 表示离子型化合物氯化钠受水分子作用变成水合钠离子和水合氯离子的情况。

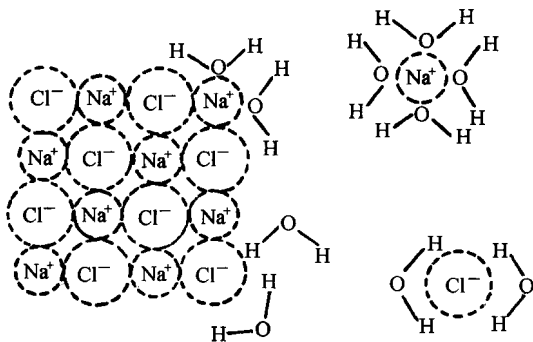
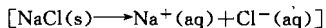


图 1-1 水合与水合离子示意图



水合离子所含的水分子数称为该离子的配位数,它一般是固定的,常见的配位数是 6。

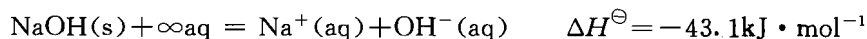
水化理论不限于离子型化合物,许多共价型溶质也能与水发生水合作用。例如,葡萄糖分子中的羟基($-\text{OH}$)和醛基($-\text{CHO}$)都是极性基团,在这些基团中氧原子相对的显负电性,氢原子相对的显正电性。当把葡萄糖晶体放入水中时,水分子在糖的晶体表面便自动取向,使水分子的正极或负极朝着糖分子的异号电荷排列,并且葡萄糖分子还可以和水分子通过氢键形成键合较强的水合物溶于水中,形成葡萄糖溶液。

二、溶解过程中的热效应

固体物质溶解在水中,往往伴随着热量的变化。例如:氢氧化钠、硫酸铜等溶于水时放热,使溶液的温度升高;硝酸钾、硝酸铵等溶于水时吸热,使溶液的温度降低。

溶解过程中的热效应,可用溶解热的大小来衡量。 1mol 溶质溶解于大量水中

形成无限稀溶液时的热效应称为溶解热(heat of dissolution)。习惯上用 ∞aq [aq 是拉丁文 aqua(水)的缩写]表示大量水或溶质处于无限稀溶液中。例如,氢氧化钠的溶解热表示如下:



上式表示 1mol 氢氧化钠溶于大量水中形成无限稀溶液时的热效应。溶解热主要与温度有关,通常的溶解热数据为室温(25℃)时的数据。许多物质的溶解热可以从热力学数据中查到。

物质的溶解过程,实质上是两个过程:一个是破坏晶格或分子间的引力,溶质的离子或分子自固体表面脱离,扩散到溶剂中去,这是个吸热过程;另一个是溶质的溶剂化作用,此过程是放热的。溶解热决定于这两个过程热效应之和,如果前者大于后者,则溶解时表现为吸热;反之,溶解时表现为放热。

第二节 物质的溶解度

一、固体在液体中的溶解度

在物质的溶解中,以固体物质溶于液体溶剂最为普遍。在一定温度下,每种物质在某一溶剂中都有一定的溶解度。

在一定温度下,某种物质溶解在 100g 溶剂中达到饱和时所能溶解的克数,就是在该温度下某物质在该溶剂中的溶解度(solubility)。

影响溶解度的因素很多,溶解度与溶质和溶剂的本性以及温度均有关,但压力对它的影响甚小。关于固体物质溶解理论至今尚未完善,很多实验事实还未得到解释,目前只有一些定性的规则,例如“相似相溶”原理。该原理指出:极性分子或离子型物质易溶于极性溶剂中;非极性或弱极性物质易溶于非极性或弱极性溶剂中。例如,水分子(HOH)是个有羟基的极性分子,它与甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、丙醇($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)的结构相似。它们的分子中都有羟基($-\text{OH}$),而且都是极性分子,因此它们可以任意混合。水与苯分子结构不相同,而且苯分子是非极性分子,所以苯与水互不相溶。可是,大多数非极性或弱极性的有机化合物能很好地溶解在苯中。

通常在室温(18~25℃)下,溶解度(以水为溶剂)在 10g 以上的物质称为易溶物质;1~10g 之间的称为可溶物质;0.1~1g 之间的称为微溶物质;0.1g 以下的称为难溶物质。绝对不溶的物质是不存在的。在无机化合物中,特别是在盐类的范围内,记住比较常见化合物在水中的溶解程度,是很有必要的。

(一) 可溶(包括易溶)物质

- (1) 硝酸盐、醋酸盐、氯酸盐及高氯酸盐(高氯酸钾仅微溶于水)。
- (2) 氯化物、溴化物及碘化物(银、亚汞及铅的化合物除外)。
- (3) 硫酸盐(钙、锶、钡、银、亚汞及铅的硫酸盐除外)。

(4) 铬酸盐(钙、锶、钡、银、亚汞及铅的硫酸盐除外)。

(5) 钠盐、钾盐、铵盐(少数例外,如 $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, K_2PtCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 及 $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 等)。

(二) 难溶物质

(1) 硫化物(碱金属和碱土金属的硫化物除外)。

(2) 碳酸及磷酸的正盐(钠、钾、铵的碳酸盐和磷酸盐除外)。

(3) 氧化物、氢氧化物、草酸盐、硼酸盐及氟化物(钠、钾、铵的化合物及氟化银除外)。

二、气体在液体中的溶解度

气体溶于液体成为气体的溶液。这种溶液与以固体或液体作溶质的溶液相比有特殊的性质,在临床及生理上也有其特殊的意义。

气体在液体中的溶解度,不仅与气体、溶剂的性质有关,也随溶剂的温度和气体的压力不同而改变,通常规定:在一定温度和压力下,气体溶解达平衡时饱和溶液的浓度,称为该气体的溶解度,常用 1 体积的液体中所能溶解气体的标准体积数来表示。表 1-1 列出了一些气体在水中的溶解度。

表 1-1 一些气体在水中的溶解度

$t/^{\circ}\text{C}$	O_2	H_2	N_2	CO_2	NH_3
0	0.0489	0.0215	0.0235	1.713	1176
20	0.0310	0.0182	0.0155	0.878	702
25	0.0283	0.0175	0.0143	0.759	586(28 $^{\circ}\text{C}$)

注:所谓气体的标准体积,是指在 0°C , 101.325kPa 时气体所占的体积。

从表 1-1 中可以看出,不同的气体在水中的溶解度差别很大,这与气体的本性有关。 H_2 、 O_2 、 N_2 等气体在水中的溶解度较小,因为这些气体在溶解过程中不与水发生化学反应;而 CO_2 、 NH_3 等气体在水中的溶解度较大,因为这些气体在溶解过程中与水发生了化学反应。故前者称为物理溶解,后者称为化学溶解。

气体溶质的溶解度也受温度的影响,因为气体溶解于水均是放热反应。所以温度升高气体的溶解度降低。加热冷水时,水中的氧气浓度降低,这对水中的生物是不利的,所以水温升高是“热污染”的主要原因。

(一) 亨利定律

当温度不变时,气体的溶解度还受压力的影响。1803 年亨利(Henry)从实验中总结出—条规律,称为亨利定律。它的内容是:在一定温度下,气体溶解达平衡时,气体的溶解度和在气相中该气体的分压(如果仅有一种气体,即是总压力)成正比。

如在 20℃ 及 101.325kPa 时水中可溶解 H_2O 0.001 60g, 在 202.650kPa 时, 则可溶解 H_2O 0.003 20g。严格地说, 这个定律只适用于溶解度很小或与溶剂不发生化学反应的气体。

气体 A 的分压 p_A 是指该气体在混合气体中所占摩尔分数 x_A (或体积百分数) 与其体系总压力 $p_{\text{总}}$ 的乘积

$$p_A = p_{\text{总}} \cdot x_A \quad (1.1)$$

体系总压力 $p_{\text{总}}$ 等于各组分气体的分压力之和。

人的呼吸过程是 CO_2 与 O_2 的交换过程, 肺泡气与肺泡壁毛细血管中的血液相接触时, 这两种气体便进行交换。气体交换的动力, 可用气体分压差来解释。

已知人的肺泡气总压力为 101.325kPa, 在 37℃ 时, 它的组成用体积分数表示分别为 $\varphi_{\text{O}_2}=0.134$, $\varphi_{\text{CO}_2}=0.053$, $\varphi_{\text{N}_2}=0.75$, $\varphi_{\text{H}_2\text{O(g)}}=0.063$ 。则各气体在肺泡气中分压为:

$$p_{\text{O}_2}=101.325 \times 0.134=13.5776 \text{ (kPa)}$$

$$p_{\text{CO}_2}=101.325 \times 0.053=5.37023 \text{ (kPa)}$$

$$p_{\text{N}_2}=101.325 \times 0.75=75.9938 \text{ (kPa)}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}=101.325 \times 0.063=6.38348 \text{ (kPa)}$$

从上面的计算中得到肺泡气中 $p_{\text{O}_2}=13.5776\text{kPa}$, $p_{\text{CO}_2}=5.37023\text{kPa}$, 而静脉血中 $p_{\text{O}_2}=5.37023\text{kPa}$, $p_{\text{CO}_2}=6.13281\text{kPa}$ 。由于气体总是由分压较高处向分压较低处扩散, 所以当静脉血流经肺泡间的毛细血管时, 由于肺泡中的 O_2 分压 (13.5776kPa) 大于静脉血中的 O_2 分压 (5.37023kPa), 于是 O_2 通过毛细血管壁由肺泡进入静脉血中, 同时 CO_2 分压降低到 5.37023kPa, 静脉血变成了动脉血。由于 O_2 和 CO_2 等气体在血液中处于溶解状态, 所以气体交换的实质是肺泡气中 O_2 分压大, 增加了 O_2 在血液中的溶解度, 而肺泡气中 CO_2 的分压小, 降低了 CO_2 在血液中的溶解度。这就是亨利定律对气体交换的解释。图 1-2 是肺泡气与血液中的气体交换示意图。

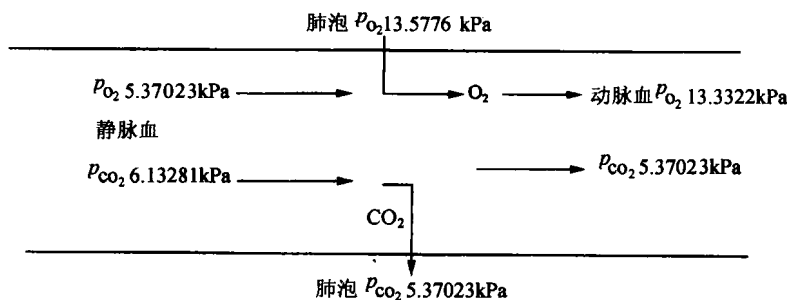


图 1-2 肺泡气与血液的气体交换示意图

另外, 气体在水中的溶解度, 可因水中含有其他溶质而降低。当有盐类存在时, 这种效应更加明显。这可能是由于盐类离子的水化, 结果降低了水溶解气体的

能力的缘故。血浆中气体溶解度的降低,可能是由于血浆中存在着盐及蛋白质的缘故。

(二) 气体吸收系数

在医学上对于气体溶解度,常用气体吸收系数(α)来表示。气体吸收系数(absorption coefficient)是指在给定温度下(医学常用 37℃),1 单位体积的液体在该气体分压为 101.325kPa 时所能溶解的气体体积(已换算为标准状况下的体积)数。例如,在 37℃ 时血浆中的 O_2 的 α 为 0.0214,即在 37℃ O_2 的分压为 101.325kPa 时,1ml 血浆能溶解 0.0214ml O_2 。此外, CO_2 的 α 为 0.515, N_2 的 α 为 0.0118。

由 α 值可以计算出这些气体溶解在血浆中的体积分数。例如,已知肺泡气中 O_2 , CO_2 , N_2 的分压分别为 13.5776kPa,5.370 23kPa,75.9938kPa,因此在 100ml 血浆中溶解气体的体积分数为:

$$\varphi_{O_2} = 0.0214 \times \frac{13.5776}{101.325} \times 100 = 0.287(\text{ml}/100\text{ml})$$

$$\varphi_{CO_2} = 0.515 \times \frac{5.370\ 23}{101.325} \times 100 = 2.71(\text{ml}/100\text{ml})$$

$$\varphi_{N_2} = 0.0118 \times \frac{75.9938}{101.325} \times 100 = 0.885(\text{ml}/100\text{ml})$$

三、液体对液体的溶解

一种液体在另一种液体中的溶解有三种情况:第一种是两种液体可以任意比例互相溶解,如乙醇和水或甘油和水。第二种是在一定温度时,两种液体互相之间有一定的溶解度。例如将乙醚滴入水中,或将水滴入乙醚中,开始二者都能形成均匀的溶液,但继续加入时,溶液就分成两层,上层是水在乙醚中的饱和溶液(约含 3%的水);下层是乙醚在水中的饱和溶液(约含 7%的乙醚)。第三种是两种液体根本不溶,如苯与水、四氯化碳与水等。

四、分配定律

在碘的水溶液中加入一定量的四氯化碳液体,充分振摇。由于水与四氯化碳互不相溶,同时四氯化碳的密度又比水大,因此液体分成两层,上层是水层,下层是四氯化碳层。这时大部分的碘从水溶液中被萃取到四氯化碳中。在一定温度下,一种溶质溶解到几乎不相溶的两种溶剂中,达溶解平衡后,溶质在两种溶剂中的浓度之比是一常数,它与溶质和溶剂的相对量无关。这个关系称为分配定律(distribution law)。如果 c_A 和 c_B 分别为溶质在 A、B 两种溶剂中的浓度,则

$$\frac{c_A}{c_B} = K \quad (1.2)$$

常数 K 称为分配系数(distribution coefficient),它与溶质、溶剂的性质和温度有关。

表 1-2 是碘在四氯化碳和水中的分配情况。

表 1-2 25 °C 时碘在四氯化碳和水中的分配

$c_B(\text{I}_2 \text{ 在 } \text{CCl}_4 \text{ 中}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_A(\text{I}_2 \text{ 在 } \text{H}_2\text{O} \text{ 中}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_A/c_B = K$
0.02	0.000 23	0.0115
0.04	0.000 46	0.0115
0.06	0.000 702	0.0117
0.08	0.000 93	0.0116

利用分配定律的原理,可以选用适当的溶剂从溶液中将溶质提取出来(这个过程称为萃取);并可计算萃取过程的效率。设用溶剂(B 相) V_2 ml 来萃取含有溶质 m_0 (g)的溶液(A 相) V_1 ml,又设在第一次萃取以后,原溶液(A 相)内剩下的溶质质量为 m_1 (g),则得

$$c_A = m_1/V_1, \quad c_B = (m_0 - m_1)/V_2$$

根据分配定律:

$$K = \frac{c_A}{c_B} = \frac{m_1/V_1}{(m_0 - m_1)/V_2} = \frac{m_1 \cdot V_2}{(m_0 - m_1) \cdot V_1}$$

得

$$m_1 = m_0 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}$$

若再取 V_2 ml 新鲜溶剂 B,再进行一次萃取,并假设在第二次萃取后原溶液中剩下溶质的质量为 m_2 (g)则

$$m_2 = m_1 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2$$

同理,用相同体积的溶剂 B 进行 n 次萃取,原溶液中剩余溶质的质量为 m_n (g),则

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \quad (1.3)$$

用上式能算出从一溶液中实际上完全萃取某一溶质所需的萃取次数。因为 m_n 是小数的 n 次方幂, n 值增大导致 m_n 减小的影响远大于 V_2 减小导致 m_n 增大的影响,所以对一定量的萃取剂来说,分几次萃取比一次萃取的效率要大。

[例 1-1] 在 100ml KI 溶液中,溶有 0.12g I_2 ,今用 25ml CCl_4 进行萃取,试求一次萃取和每次用 5ml 做五次萃取,水中剩余 I_2 各为多少? 已知 25 °C 时分配系数 $K=0.0117$ 。

解: 用 25ml CCl_4 萃取一次,代入式(1.3)中,

$$m_1 = 0.12 \times \frac{0.0117 \times 100}{0.0117 \times 100 + 25} = 5.36 \times 10^{-3}(\text{g})$$

若每次用 5ml CCl_4 萃取五次,代入式(1.3)中,得

$$m_5 = 0.12 \times \left(\frac{0.0117 \times 100}{0.0117 \times 100 + 5} \right)^5 = 2.97 \times 10^{-5}(\text{g})$$

从上例可见,五次萃取比一次萃取效率高。

用分配定律可以解释乙醚等麻醉药物的生理作用。人体可以看作是含脂类较多的脂肪与含水较多的血液、组织液的共存体系。乙醚被吸入人体后,在含脂类较多的中枢神经组织及大脑等处的溶解度,远高于含水较多的血液、组织液及其他组织。根据分配定律,这些麻醉剂必然大部分分配于中枢神经和大脑等处,达到一定浓度后,就产生麻醉作用,而此时血液和组织液中乙醚的溶解度却很小,生理功能仍然正常。

第三节 溶液的浓度

溶液中各组分的相对含量有时可定性地描述。把单位体积中含少量溶质的溶液称作“稀”溶液,而把含较多溶质的溶液看成“浓”溶液。有时浓溶液与稀溶液性质完全不同,如铁和稀硫酸发生置换反应放出氢气,而浓硫酸可使铁钝化,使其表面生成致密的氧化膜阻止铁和硫酸继续作用,故浓硫酸可贮存于铁制容器中。若将水倒进浓硫酸(98%)中,因大量放热,水的相对密度比浓硫酸相对密度小得多,引起局部水的沸腾,可能导致硫酸飞溅而伤人毁物,但将水倒进稀硫酸(如 10%)则平静无事。所以配好的溶液需注明溶质、溶剂名称,而且还要表明浓度。

浓度是指溶液中溶质和溶剂的相对含量。它的表示方法很多,可分为两大类:一类是用溶质与溶剂(或溶液)的相对量表示,这里所指的量可以是质量(克、千克)或物质的量(摩尔);另一类是用一定体积溶液中所含溶质的量表示。

一、质量分数

溶质 B 的质量 m_B 与溶液质量 m 之比称为该溶质的质量分数(mass fraction)。质量分数用符号 w_B 表示,即

$$w_B = m_B / m \quad (1.4)$$

【例 1-2】如何将 15 克氯化钠配制成 w_{NaCl} 为 0.25 的氯化钠溶液?

解:

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{溶液}}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{溶剂}}}$$

$$0.25 = \frac{15}{15 + m_{\text{溶剂}}}$$

$$15 + m_{\text{溶剂}} = \frac{15}{0.25} = 60$$

$$m_{\text{溶剂}} = 60 - 15 = 45$$

由计算可知,将 15g NaCl 溶在 45g 的水中就可制得 NaCl 质量分数为 0.25 的溶液。

质量分数也可用百分数表示。例如将 15g 氯化钠溶于 45g 水,则其质量分数 w_{NaCl} 为 0.25,也可表示为 25%。

以往使用的质量百分比浓度,按中华人民共和国国家标准已改为质量分数。用质量分数表示浓度,配制方法简单,使用方便,是常用的方法。

二、摩尔分数

摩尔分数(mole fraction)是某物质的物质的量分数的简称。它表示某物质的物质的量与混合物的总物质的量之比,常以符号 x 表示,它没有单位。设某溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成,则溶质 B 的摩尔分数为:

$$x_B = \frac{n_B}{(n_A + n_B)} \quad (1.5)$$

式中 n_B 表示溶质 B 的物质的量, n_A 表示溶剂 A 的物质的量。同理,溶剂 A 的摩尔分数为:

$$x_A = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} \quad (1.6)$$

显然, $x_A + x_B = 1$ 。溶液中各物质的摩尔分数之和等于 1。如将 10g NaCl 和 90g 水配制成溶液,其质量分数为 0.10。问该溶液中 NaCl 和 H_2O 的摩尔分数各为多少?

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{10}{58.5} = 0.17 \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{90}{18} = 5.0 \text{ (mol)}$$

$$x_{\text{NaCl}} = \frac{0.17}{0.17 + 5.0} = 0.033$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5.0}{0.17 + 5.0} = 0.967$$

化学反应中物质的质量比是复杂的,但摩尔比是简单的,所以用摩尔分数表示浓度可以和化学反应直接联系起来,同时这种浓度表示方法也常用到稀溶液性质的研究上。

三、质量摩尔浓度

质量摩尔浓度(molality)定义为:溶质的物质的量 n_B 除以溶剂的质量 m_A (kg),即

$$m_B = n_B / m_A \quad (1.7)$$

式中, m_B 为溶质 B 的质量摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。例如,已知 NaCl 的摩尔质量为 $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,若将 58.5g NaCl 溶于 1kg 水或 5.85g NaCl 溶于 100g