



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
全国高职高专药学类专业规划教材

化学原理与化学分析

(第二版)

主编 汤启昭



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
全国高职高专药学类专业规划教材

化学原理与化学分析

(第二版)

主 编 汤启昭
副主编 蔡自由 张 威
编 委 (按姓氏汉语拼音排序)
蔡自由(广东食品药品职业学院)
陈宗治(安庆医学高等专科学校)
邓红英(四川中医药高等专科学校)
卢庆祥(枣庄科技职业学院)
毛金银(中国药科大学高等职业技术学院)
乔 洁(山西医科大学)
孙荣梅(中国药科大学高等职业技术学院)
汤启昭(中国药科大学高等职业技术学院)
汪 兵(巢湖职业技术学院)
谢庆娟(重庆医药高等专科学校)
张 威(江苏建康职业学院)

科学出版社

北 京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303(打假办)

内 容 简 介

本教材是药学高职高专制药、药剂、中药和药品营销等专业的化学基础课教材,荣获教育部“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”殊荣。

本教材突破原无机化学、分析化学、物理化学3门课程的界限,将药学各专业“必须、够用”的化学基础与分析实践有机结合起来,由浅入深、深入浅出地讨论。与原来分3门课开设相比,避免了不必要的重复,节省了学时。全书包括6个模块:准备知识;溶液中的化学平衡原理与四类化学滴定方法;物质结构与性质及光谱产生原理;离子的化学性质与化学鉴定、检出;多相平衡原理与分离分析方法、表面吸附与胶体溶液;反应热、反应方向与反应速率。全书配有212幅插图和73处“链接”,以图代文,图文并茂,有利于提高学生兴趣和拓展视野。教材体现“以学生为中心”的编写理念,另设有“学习目标”、“案例”、“小结”、“目标检测”,并配套PPT课件,使大学教材的面貌焕然一新。

本书可供医药类各专业高职高专院校使用,还可以作为医药业务岗位培训和医药职工自学参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

化学原理与化学分析 / 汤启昭主编. —2版. —北京:科学出版社,2010
普通高等教育“十一五”国家级规划教材·全国高职高专药学类专业规划教材

ISBN 978-7-03-026310-0

I. 化… II. 汤… III. ①化学-理论-高等学校:技术学校-教材②化学分析-高等学校:技术学校-教材 IV. 06

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第242848号

策划编辑:张茵 / 责任编辑:张茵 / 责任校对:李奕莹
责任印制:刘士平 / 封面设计:黄超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencecp.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年8月第一版 开本:787×1092 1/16

2009年12月第二版 印张:27 1/2 插页:1

2009年12月第四次印刷 字数:660 000

印数:8 000—12 000

定价:59.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版编写说明

本书第一版出版5年来,得到了广大师生的欢迎和肯定,并获得教育部“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”的殊荣。为适应我国高职、高专教育发展的趋势,进一步体现“以就业为导向,以能力为本位,以发展技能为核心”的职业教育培养理念,真正体现“以学生为中心”的教材编写原则,我们在保持第一版教材特色和优势的基础上进行了全面修订。第二版特色体现在以下几个方面:

1. 绪论和有关章节充实了21世纪化学的机遇与挑战内容,使绿色化学理念在化学教学中继续得到强化。例如,增加“绿色化学”、“常温固相反应”、“超分子化学”、“反渗透法”和“超临界流体萃取”等新概念。

2. 为学生提供自主学习、探究和创新的空间,设有“学习目标”、“案例”、“链接”“小结”、“目标检测”等栏目,在书后附目标检测选择题参考答案和教学基本要求,并配有全部教学内容的PPT课件。

3. 全书配有插图208幅,以图代文,图文并茂。插入“链接”73处,以增强学生学习兴趣、拓展视野和增加信息量。

4. 全书根据“实用性”原则对各章的理论部分进行梳理,突出实用性,对复杂公式采用由实验数据归纳的方法引出,避免烦琐的理论推导。例如,蒸气压下降关系式的导出、温度与平衡常数定量关系式的导出、Nernst方程的导出、Gibbs-Helmholtz方程的导出等。

5. 在原教材冲破无机、分析、物化课程界限的基础上,适当增加化学中计算机作图软件和建立数学模型的运用。例如,滴定曲线的绘制、药物稳定性的实验数据处理等,提供学生综合运用已学知识的平台。

6. 为适应不同专业要求,全书采用模块方式编写,供不同专业选择使用,加“*”部分是供参考的内容。

7. 全书配套有PPT课件,以方便教师教学与学生复习。课件下载请登陆科学出版社网站 www.sciencep.com,免费注册后进入右下方下载区——课件——医学,即可查找所需课件并下载。

第二版教材的编写得到中国药科大学高等职业技术学院、广东食品药品职业学院、江苏建康职业学院、安庆医药高等专科学校、巢湖职业技术学院、山西医科大学、四川中医药高等专科学校、枣庄科技职业学院、重庆医药高等专科学校的大力支持,在此一并表示感谢。

由于编者水平和编写时间有限,不妥之处敬请各位同行继续批评指正。

编者
2009年8月

第一版编写说明

《化学原理与化学分析》是高等职业技术学院“药学、药剂学、中药学、制药工程、制剂工程和药品营销”等专业开设的前期化学基础课,根据高职教育课程改革需要,本课程突破原无机化学、分析化学、物理化学三门课程的界限,按照药学高级实用型人才的培养目标,本着“必须”、“够用”的原则,对内容进行整体优化组合。新课程体系的构架是“以化学原理为基础,化学分析方法为手段,讨论物质的质量控制及理化参数的应用为目的”。要求减少低水平同层次的重复,加强近年来化学领域的新内容,加强与其他课程间的联系和渗透。新教材体系具有以下特点:

1. 精减内容,授课时数控制在110学时,书中打*的内容可根据不同专业的需要选择使用。

2. 内容安排上采取:

(1) 将四类化学平衡原理与四类化学滴定方法结合、将“电化学分析法”与“氧化还原平衡与氧化还原滴定”这两章紧连、将“分子结构与可见光谱分析”合成一章,使理论与应用结合得更紧。

(2) 将元素化学融入“化学鉴定与检出”一章中讨论,以便在中学化学基础上加强对物质反应的认识和化学性质在药物鉴定与检出中的应用。

(3) 将“化学热力学基础”和“化学反应速率”这两章放在书的后半部分,主要考虑与学生的数理、化基础相适应,有利于教学的实施。

(4) 将“原子结构”、“分子结构”这两章安排在前半部分讨论,主要考虑与“有机化学”课程衔接,同时也可分散本课程难点。

(5) 增加“混合物的分离与提纯”这一章,把多组分、多相体系的平衡原理与化学分析中的沉淀、结晶、萃取、色层分离、离子交换等方法结合起来,使分离、分析过程系统化,有利于本课程和专业课程的应用。

3. 教材编写时,注意文字叙述的易读性,注意采用从实验数据归纳获得方程式的方法,以便于初学者自学。为加强自学指导,各章开始增加引言(包含每章学习要求、学习方法或预习思考题),每章结束增加小结,另配有习题集和学习指导书。

4. 为使课堂教学与实验课教学紧密配合,另编有与本教材配套的实验教材和模拟实验光盘。教材与实验内容同步进行,注意进度匹配,尽量做到使学生在理解原理的基础上进行实验,在做实验的基础上加深对教材内容的理解。

本教材是在近五年高职教学实验基础上编写的,由汤启昭主编。其中第1、13章由陈文编写,第2、3章由孙荣梅编写,第4、10、14章由李桂凤编写,第5、6章由毛金银编写,第7、8、9章由翟松涛编写,第11、12章由汤启昭编写。在实践中,一直得到兄弟学院许多老师、领导的支持和协助,使教材得以及时完成,对此深表谢意。教材中有些内容吸取了其他优秀教材的精华,这些内容都是经过很多教师修订过的。因此,对所有同行表示谢意。

高等职业技术教育在我国是新生事物,教学改革又是一项长期而复杂的系统工程,必须积极而慎重地进行。我们根据高职的特点做了一些变革的尝试,肯定有不成熟之处,还有待于在实践中进一步完善,欢迎各位同行批评指正。

中国药科大学 汤启昭

2004年7月

目 录

绪论	(1)	第6章 分子结构与分光光度法	(148)
第1节 化学的今天与明天	(1)	第1节 共价键理论	(148)
第2节 化学在医药科学中的作用	(3)	第2节 分子间作用力和氢键	(162)
第3节 基础化学的学习内容	(6)	第3节 离子极化	(169)
第1章 溶液	(7)	第4节 分光光度法	(172)
第1节 溶液的基本概念	(7)	第7章 沉淀平衡与沉淀滴定	(187)
第2节 溶液的浓度	(10)	第1节 沉淀溶解平衡	(187)
第3节 浓度的有关计算和应用	(12)	第2节 沉淀滴定法	(199)
第4节 电解质在水溶液中的存在 状态	(13)	第8章 配位平衡与配位滴定	(208)
第5节 稀溶液的依数性	(16)	第1节 配位化合物的基本概念	(208)
第2章 化学平衡	(30)	第2节 水溶液中的配位平衡	(216)
第1节 化学反应的限度	(30)	第3节 配位化合物的应用	(222)
第2节 化学反应的平衡常数	(31)	第4节 配位滴定法	(225)
第3节 化学平衡的影响因素	(38)	第9章 氧化还原平衡与氧化还原滴定	(240)
第3章 滴定分析概论	(48)	第1节 基本概念	(240)
第1节 滴定分析简介	(48)	第2节 电极电势	(243)
第2节 滴定液的配制与标定	(51)	第3节 电极电势的影响因素	(248)
第3节 滴定分析的计算	(53)	第4节 电极电势的应用	(252)
第4节 误差的基本知识	(58)	第5节 氧化还原滴定法	(255)
第4章 酸碱质子平衡与酸碱滴定	(70)	第10章 电位分析法	(269)
第1节 酸碱质子理论	(70)	第1节 电位分析法的基本原理	(269)
第2节 水溶液中的质子转移平衡	(72)	第2节 直接电位法	(272)
第3节 缓冲溶液	(80)	第3节 电位滴定法	(276)
第4节 酸碱指示剂	(85)	第11章 表面现象与胶体	(282)
第5节 酸碱滴定曲线和指示剂的 选择	(89)	第1节 表面现象	(282)
*第6节 非水溶液的酸碱滴定	(99)	第2节 分散系	(295)
第5章 原子结构与原子光谱知识	(113)	第3节 胶体	(296)
第1节 原子核外电子运动状态	(113)	第4节 大分子溶液	(302)
第2节 原子核外电子排布规律	(123)	第12章 混合物的分离与提纯	(306)
第3节 原子的电子层结构与周 期律	(127)	第1节 蒸馏与分馏	(306)
第4节 焰色试验和原子光谱法 简介	(137)	第2节 萃取	(314)
		第3节 层析分离	(318)
		第13章 离子的化学鉴定与检出	(331)
		第1节 概述	(331)
		第2节 常见阳离子的一般性质	(335)

第3节 常见阴离子的一般特性 ... (339)	第15章 反应热与反应方向..... (377)
第4节 阳离子的一般化学检出 ... (340)	第1节 热力学中的基本术语 (377)
第5节 阴离子的一般化学检出 ... (347)	第2节 热力学第一定律 (381)
第6节 药典中常见离子的鉴定 ... (353)	第3节 焓 (385)
第14章 化学反应速率 (358)	第4节 化学反应的热效应 (387)
第1节 反应速率与反应机制的概念 (358)	第5节 化学反应的方向和限度 ... (392)
第2节 浓度对反应速率的影响 ... (361)	主要参考文献 (401)
第3节 简单级数反应的速率方程 ... (363)	附表 (402)
第4节 温度对反应速率的影响 ... (368)	英汉名词对照表 (424)
第5节 催化剂对反应速率的影响 (371)	化学原理与化学分析教学基本要求 ... (428)
	目标检测选择题参考答案 (433)
	元素周期表

第 1 节 化学的今天与明天

一、化学创造了现代物质文明

20 世纪是化学蓬勃发展的世纪,人们最切身感受到的、对社会和经济影响最大的是化学合成和分离、分析技术的进步。化学科学对人类生活的改善有三大突破性进展:

(1) 药物、抗生素的合成,将人类平均寿命从 1900 年的 47 岁提高到 1990 年的 75 岁。

(2) 化肥、杀虫剂、除锈剂的使用,保证粮食、蔬菜等农产品大幅稳定增长,让世界 65 亿人口吃饱、吃好。

(3) 集成线路、硅芯片等无机材料,奠定了信息时代的基础;高分子化合物已经渗入到衣食住行的每一个角落,从一针一线到宇宙飞船所用的材料都是化学产品。

现在化学家合成的新材料以每年 5% 的速度增长。据统计,1900 年化合物为 55 万种,而到 2000 年已达 2650 万种,100 年来通过化学合成与提取、分离,几乎又创造了一个新的自然界。

分子光谱、磁共振、X 射线衍射、质谱等物理技术应用用于化学实验研究,特别是电子技术、计算机技术的发展,使化学检测水平犹如插上翅膀,发展速度大大地超过以往任何一个时期(图 1)。

目前,像结晶牛胰岛素等一些很复杂的化合物已被合成出来(图 2)。人类借助扫描隧道显微镜已能观察到物质表面原子的排列状态。当吸毒者体内含有 $0.1 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的四氢大麻醇(一种毒品),经过一星期后,血浆中含量降到 $10^{-11} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,仍能被仪器分析检测出来。



图 1 现代仪器分析技术

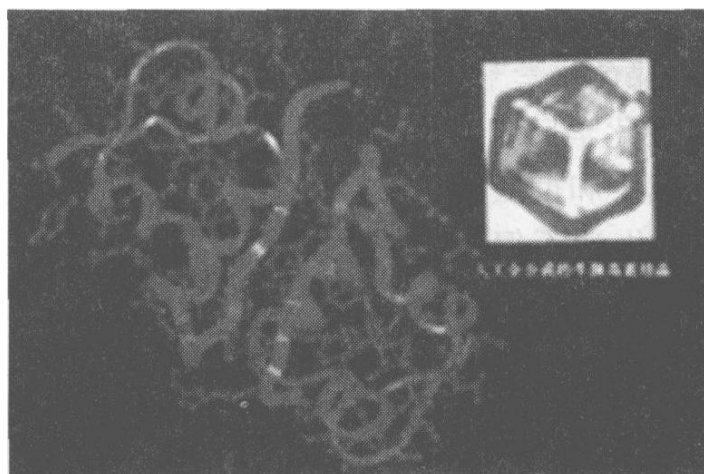


图 2 人工合成牛胰岛素

在化学理论上,化学热力学、量子化学和化学键理论、反应动力学和催化理论在许多方面取

得了新的突破,它们的成功直接推动化学合成的发展。纵观化学史,可以说“没有化学发展,就没有现代物质文明”。

二、化学已成为一门中心学科

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质及其应用的基础学科,特征是创造分子和识别分子。化学在与物理学、生物学、天文学等学科的相互渗透中,也推动了其他学科和技术的发展。例如,核酸化学的研究成果使今天的生物学从细胞水平提高到分子水平,建立了分子生物学;对星球的化学成分分析,为天体演化和现代宇宙学提供了实验数据,还丰富了自然辩证法的内容。从20世纪70年代末到现在,以计算机应用为主要标志的信息时代的来临,尤其是

生命科学、材料科学和环境科学的发展,促使化学研究的对象和任务不断扩大和深入:从宏观到微观、从静态到动态、从体外到体内。现代化学已经突破了纯化学领域,化学学科在原来的无机化学、分析化学、有机化学、物理化学四大分支之外又衍生了许多交叉学科,如生物无机化学、配位化学、固体化学、结构化学、计算化学、仪器分析、生命化学、地球化学、环境化学、药物化学、免疫化学、植物化学、食品化学、海洋化学、放射化学等。所以,化学研究的内容和范围已渗透到各相关专业和学科之中。可以这样比喻:现代科学领域里,物理学是领头学科,化学是中心学科,生物学是朝阳学科(图3)。

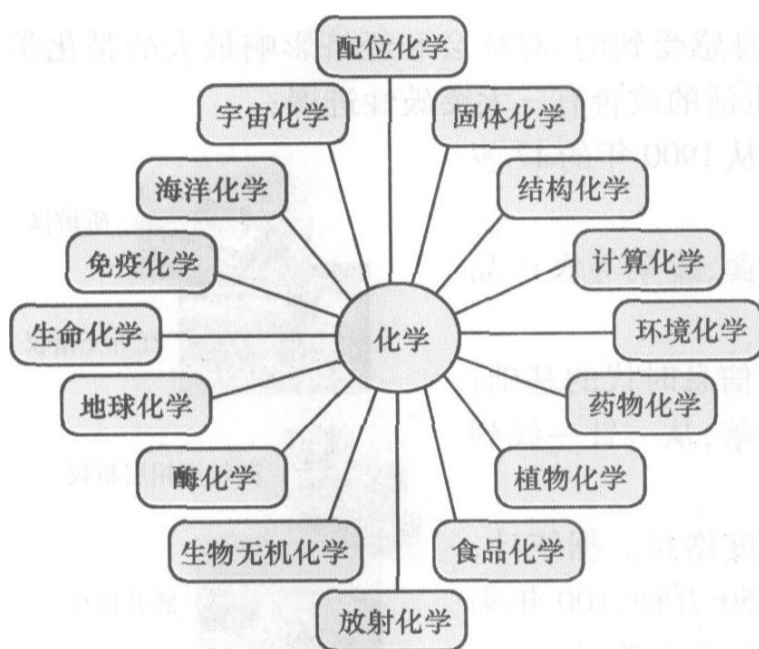


图3 化学是中心学科示意图

三、“绿色化学”的理念

20世纪化学取得了辉煌的成就,化学为人类作出了巨大贡献,极大地丰富了人类的生活,提高了人类的生活质量。然而传统的化工生产和废弃物排放等给环境造成了十分严重的污染(图4)。现在,人们已充分认识到:最佳的环境保护方法应从源头上防止污染的产生,而不是产生污染后再去进行治理。

1991年,国际上兴起了“绿色化学”(green chemistry)的概念。绿色化学又叫清洁化学(clean chemistry),它的核心内涵是在化学反应与生产工艺设计过程中,尽可能减少和彻底消除使用和产生有害物质。绿色化学不但关心原料选择,而且关心原料是否得到了充分利用,即设法使原料分子中的原子都结合到产物分子中去,从而不产生废弃物。21世纪化学的发展理念是:“不但要创造物质,而且要保护环境。”

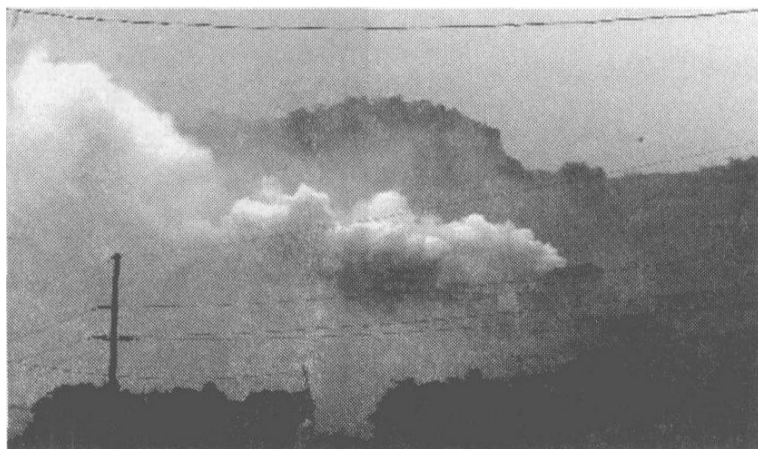


图4 水泥厂排出废气

绿色化学的 12 条原则

1. 防止废物的生成比其生成后再处理更好。
2. 设计合成方法时应使原料最大限度地进入目标产品之中。
3. 设计合成方法时, 选用的原料和生成的化学品尽可能无毒、无害或毒性极小。
4. 设计化学产品时, 必须尽可能使其高效、无毒或低毒。
5. 应尽量避免使用溶剂或助剂, 如不可避免, 也要选用无毒、无害的助剂。
6. 合成方法必须考虑降低能耗与对环境的影响, 最好采用常温、常压反应。
7. 在技术可行和经济合理的前提下, 采用可再生资源代替消耗性资源。
8. 合成方法应尽量避免采取不必要的衍生物(derivatization)步骤, 采用限制性基团、保护/去保护作用等。
9. 合成方法中, 采用高选择性的催化剂比使用化学计量(stoichiometric)助剂更优越。
10. 化工产品要设计成在其使用后能分解成可降解的无害物质。
11. 分析方法应实现在线监测, 对有害物质在生成前加以控制。
12. 化学生产过程中应用的各种物质, 应选择化学意外事故(包括渗透、爆炸、火灾等)隐患最小的。



1995年3月16日,美国宣布设立“总统绿色化学挑战奖”,并于1996年在华盛顿国家科学院颁发了第一届奖项。2000年在英国,一项绿色化学奖也开始颁发。2005年诺贝尔化学奖颁给了美国的罗伯特·格拉布(Robert H. Grubbs)、理查德·施罗克(Richard R. Schrock)和法国的伊夫·肖万(Yves Chauvin)。原因就是他们找到了非常有效的烯烃复分解反应催化剂,并弄清了该类催化剂的作用机制。该成果一方面可提高化工生产的产量和效率,同时其副产品主要是乙烯,可以再利用。诺贝尔奖评委会评价说:“几位科学家的获奖成果是朝着‘绿色化学’方向前进的一大步”。

上述各国政府对绿色化学奖励的导向和已取得的获奖成果是绿色化学运动发展的一个缩影,它发出这样的信息:绿色化学是有效的,也是有益的。21世纪绿色化学的进步将证明我们有能力为我们生存的地球负责。绿色化学是对人类健康和我们的生存环境所作的正义事业。

第2节 化学在医药科学中的作用

药物是作用于人体用以预防、治疗、诊断疾病或调节人体功能和保持身体健康的一种化学物质。在一种新药诞生之前,一般要从几个层次进行研究:从分子层次研究药物通过哪些化学反应发挥治疗作用、哪些结构特征决定某药物的生物效应;从细胞层次研究药物分子作用于什么部位、什么生物分子以及细胞作出哪些反应;从整体实验动物层次研究这种化学物质的疗效和毒性等。

化学是从分子层次合成和研究药物的重要手段,在医药科学中有许多方面的应用。例如:

(1) 利用各种化学反应的理论和方法合成有特定生物效应的化合物,研究其结构-性质-生物效应的关系,从中筛选出高效低毒的药物来。许多新药就是这样被创造出来的。

(2) 用化学分离和提取的方法从动物、植物以及人体组织、体液中分离、提取出有生物活性的物质或有疗效的成分,用分析方法确定其分子结构,进一步研究它们在体内的代谢过程,了解其性质与活性的关系,有的还需利用化学反应作出进一步结构改造,这称为半合成。

(3) 用化学分析或仪器分析的方法鉴定药物的组成和结构,或分析某种植物药材中的有效

成分。按药典规定的方法对已知药物进行定性、定量测定,对药物生产过程进行严格的质量控制,全面加强药品质量监督管理,保障人民的用药安全。

(4) 用化学热力学、化学动力学的方法研究上述各种反应发生的机制、条件以及在体内的调节和控制,最终结合化学的理论、知识和概念解释药物作用和药物代谢过程。

下面再举数例以具体说明化学在医药科学中的应用:

(1) 柠檬酸铋(商业名“得乐”)是很重要的治疗胃溃疡的药物,患者经常因胃蠕动和胃酸刺激溃疡表面而疼痛,测定发现溃疡面的 pH 稍高于正常胃黏膜的 pH。在体外对胃液中铋离子-柠檬酸-氯离子体系的实验研究发现, pH 在 2.5 ~ 3.5 范围内 Bi^{3+} 水解形成氯化氧铋沉淀最显著。这样柠檬酸铋可以在 pH 较高的溃疡表面水解生成沉淀覆盖溃疡表面,起保护作用,而在 pH 较低的正常胃壁上不产生沉淀,因此不影响食欲。这一特性就是“得乐”型抗酸药的作用原理。为了提高该药稳定性和疗效,利用配位化学原理制成 pH 为 10 的柠檬酸铋胶体颗粒制剂。

(2) 为什么补铁药物常采用葡萄糖酸铁(II)、乳酸铁(II)、柠檬酸铁(II)等?

铁是人体必需的元素,一般正常的人体内含 4.2 ~ 6.1g 铁。结构分析证明, Fe 在体内主要是与血红蛋白和肌红蛋白相结合。Fe(II)的配位数是 6,即可与 6 个其他原子形成化学键,其中 5 个配位位置被蛋白质分子中的 N 占有,剩下 1 个位置可以可逆地结合 O_2 。因蛋白质排列在铁原子周围,造成一种特殊的化学环境,允许 O_2 与 Fe(II)结合但不氧化 Fe(II)。就这样,随着血液的流动,血红蛋白载着 O_2 从肺部输送到全身组织中去,在那里,因氧的分压下降,氧合血红蛋白又释放 O_2 ,恢复成无氧血红蛋白。当口服二价铁盐药物治疗缺铁性贫血时,药物要经过口腔(pH = 7.4)、胃(pH = 1.6),最后部分地在十二指肠(pH = 6 ~ 6.5)与空肠(pH = 6.5 ~ 7)中被吸收。在这样的生理条件下,铁离子的水解、聚合、沉淀是不可避免的(图 5)。为了防止铁盐的水解、聚合与沉淀,含铁药物常以稳定的金属配合物形式给药,同时为了提高铁的吸收,配合物的稳定性要适中(配合物稳定常数为 $10^3 \sim 10^5$),而且所选用的配体能与铁在小肠酸度下生成电中性配合物为好,这样有利于透过肠壁被吸收。另外,考虑药物的溶解性和代谢产物的无毒性等因素,所以常采用葡萄糖酸亚铁、乳酸亚铁、柠檬酸亚铁等作为补铁药物。

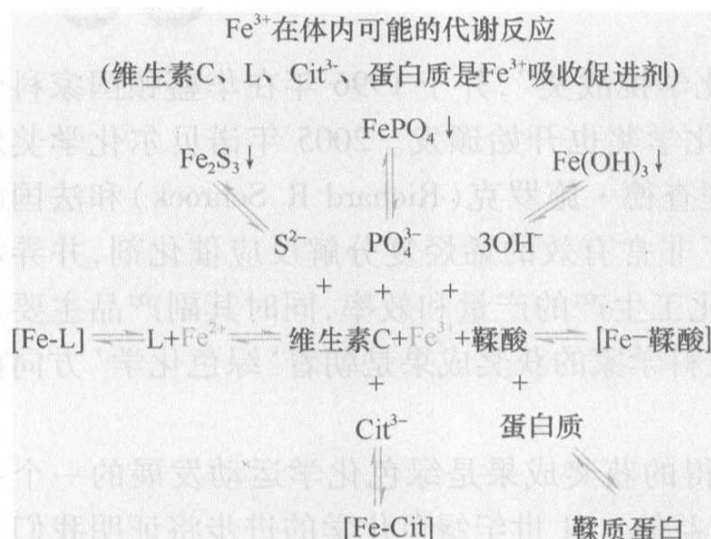


图 5 Fe 在体内可能的代谢反应

液,血红蛋白载着 O_2 从肺部输送到全身组织中去,在那里,因氧的分压下降,氧合血红蛋白又释放 O_2 ,恢复成无氧血红蛋白。当口服二价铁盐药物治疗缺铁性贫血时,药物要经过口腔(pH = 7.4)、胃(pH = 1.6),最后部分地在十二指肠(pH = 6 ~ 6.5)与空肠(pH = 6.5 ~ 7)中被吸收。在这样的生理条件下,铁离子的水解、聚合、沉淀是不可避免的(图 5)。为了防止铁盐的水解、聚合与沉淀,含铁药物常以稳定的金属配合物形式给药,同时为了提高铁的吸收,配合物的稳定性要适中(配合物稳定常数为 $10^3 \sim 10^5$),而且所选用的配体能与铁在小肠酸度下生成电中性

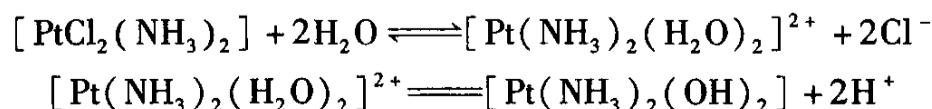
配合物为好,这样有利于透过肠壁被吸收。另外,考虑药物的溶解性和代谢产物的无毒性等因素,所以常采用葡萄糖酸亚铁、乳酸亚铁、柠檬酸亚铁等作为补铁药物。

(3) 为什么顺式二氯二氨合铂(II)有抗癌作用,而反式则没有?

偶极矩测定及其他化学实验证明配合物二氯二氨合铂具有两种顺反异构体。



当这种不带电荷的顺二氯二氨合铂(简称顺铂)穿过细胞膜,进入细胞后,由于胞浆中 Cl^- 浓度较低,故顺铂发生水取代配体 Cl 的反应,并进一步解离生成羟基配合物:



进入细胞的顺铂及其水取代物进攻蛋白质和核内的 DNA。Pt(II)较易与癌细胞蛋白质分

子上的巯基配位结合,这样它结合在膜蛋白上和骨架蛋白上,改变了它们的结构与功能。在核内进入 DNA 时, Pt(II) 与 DNA 上的碱基相结合(图 6),这种结合抑制了 DNA 的复制。由于顺铂有两个顺位的 Cl^- 被水分子取代,这两个部位都能与 DNA 上的碱基结合,所以它实际上起了交联剂的作用,将 DNA 双螺旋结构的两链间或一个链内交联,造成 DNA 的重要损伤,抑制癌细胞的繁殖。而反式由于两个 Cl^- 在反位,距离较远,不能起上述交联作用,故无抗癌活性。

进一步研究表明,凡具有顺式结构 $[\text{Pt}(\text{II})\text{A}_2\text{X}_2]$ (A 为胺类、X 为酸根) 的中性配合物均具有抗癌活性。寻找水溶解性大、对肾脏无毒性的第二代顺铂抗癌新药[如“1,2-环己二胺铂配合物”(图 7)等]仍在继续进行中。

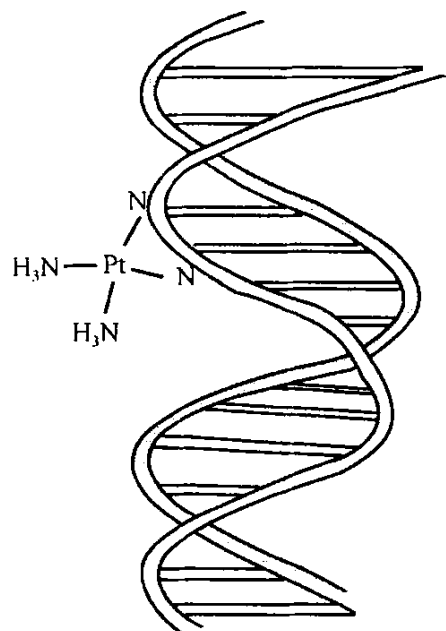


图 6 顺铂与 DNA 上碱基结合示意图

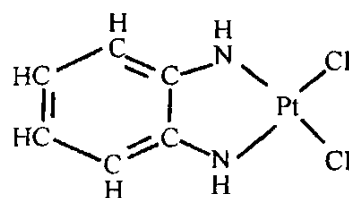


图 7 1,2-环己二胺铂配合物

(4) 药物是怎样生产出来的?

药物生产过程见图 8。

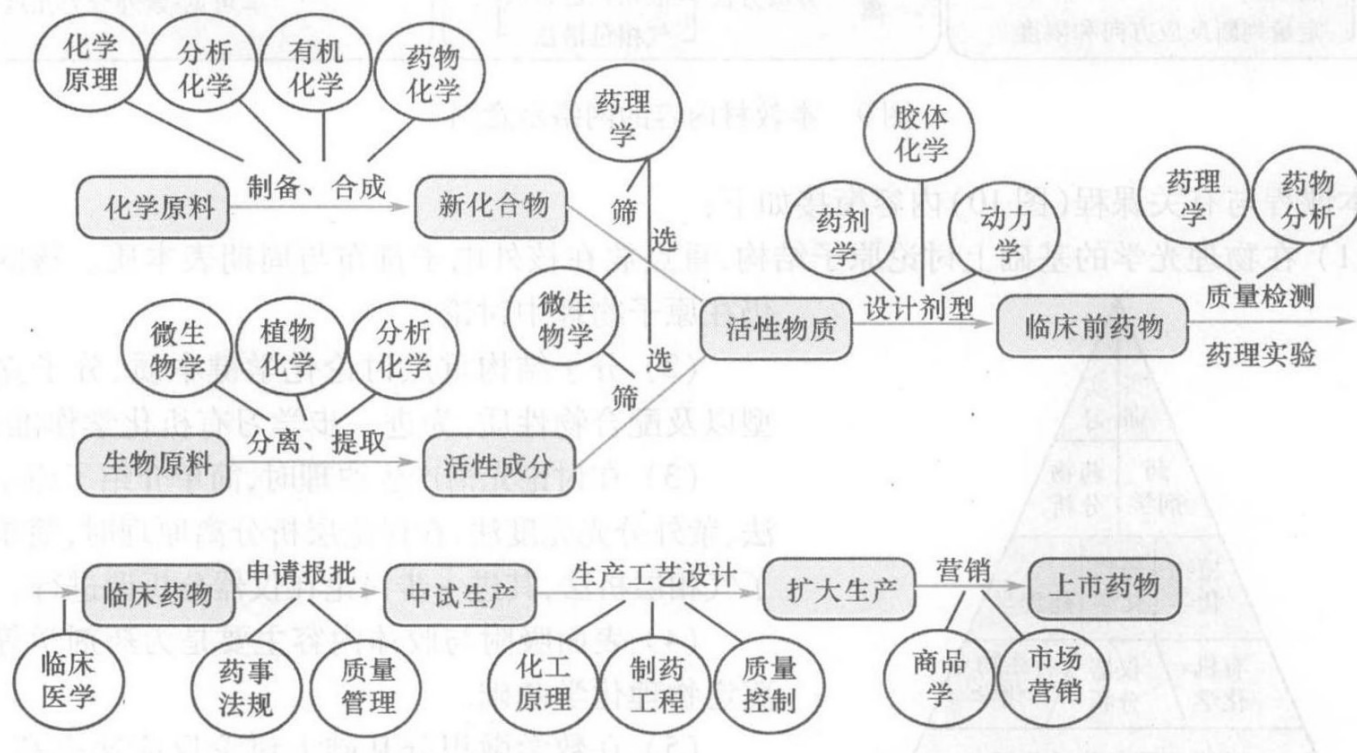


图 8 药物生产过程和所需相应知识示意图

第3节 基础化学的学习内容

化学的内容丰富多彩,但化学原理是共通的,本书将化学原理与联系密切的化学分析法结合起来讨论,有利于理论联系实际,有利于学生理解和操作,也符合高职教育课程改革需要。作为医药学各类专业的基础化学课程,本书讨论的内容具体涉及以下六个模块(图9):①准备知识;②四大化学平衡与四大化学滴定法;③离子性质与离子的鉴定、检出;④混合物的分离原理与分离方法;⑤物质结构与光谱产生原理;⑥化学反应速率与反应热、反应方向与程度的定量判断。

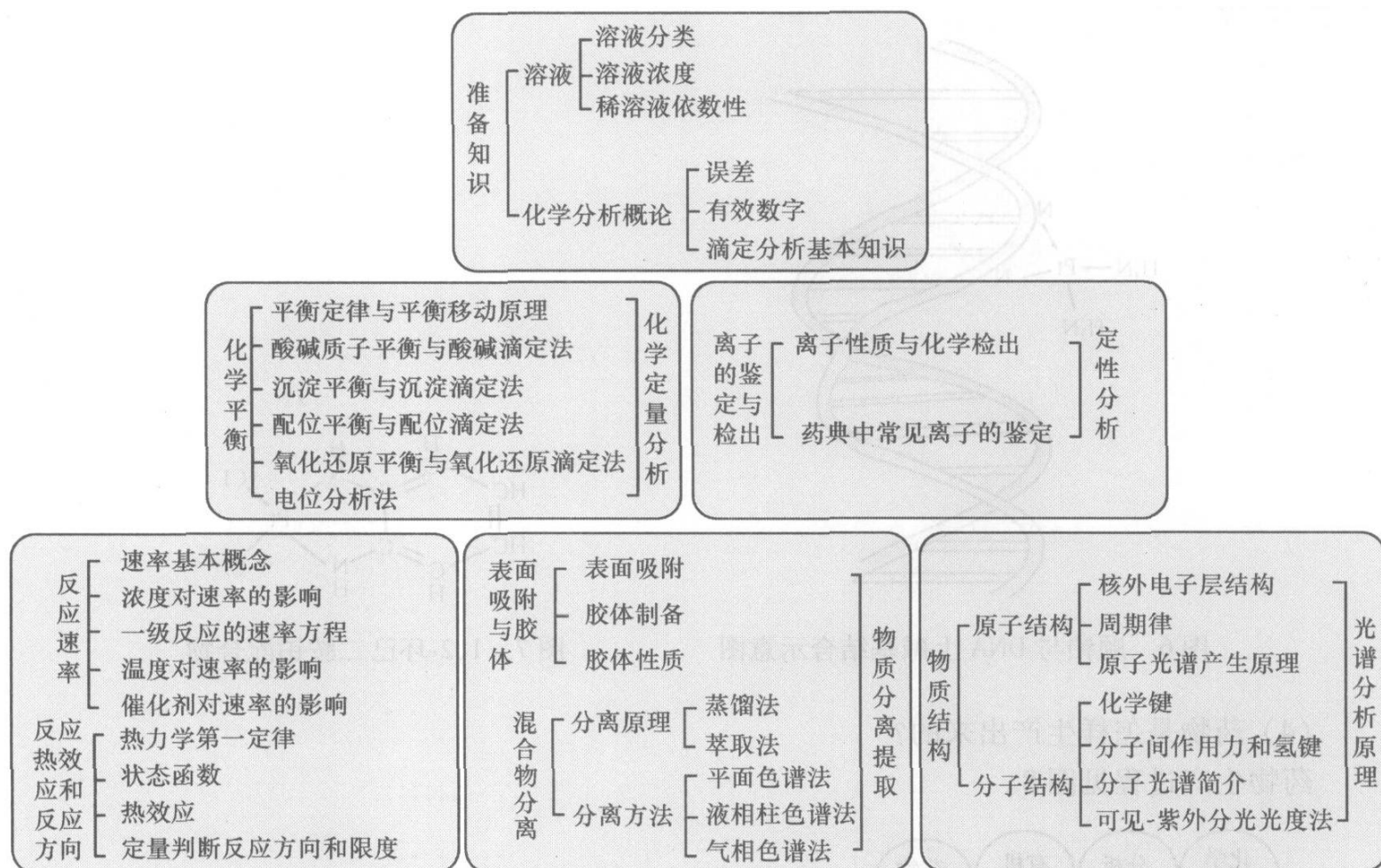


图9 本教材内容的网络示意图

本课程与有关课程(图10)内容衔接如下:

(1) 在物理光学的基础上讨论原子结构,重点放在核外电子排布与周期表本质。核的结构仍在原子物理中讨论。

(2) 分子结构重点讨论化学键本质、分子立体构型以及配合物性质,为进一步学习有机化学作准备。

(3) 在讨论光谱产生原理时,简单介绍了原子光谱法、紫外分光光度法;在讨论层析分离原理时,简单介绍了气相层析法,其进一步讨论在仪器分析课进行。

(4) 表面吸附与胶体内容主要是为药剂学等课程奠定物理化学基础。

(5) 在数学微积分基础上讨论反应速率和方向,为学习药剂学提供基础。

(6) 非水滴定的进一步应用在药物分析课讨论。

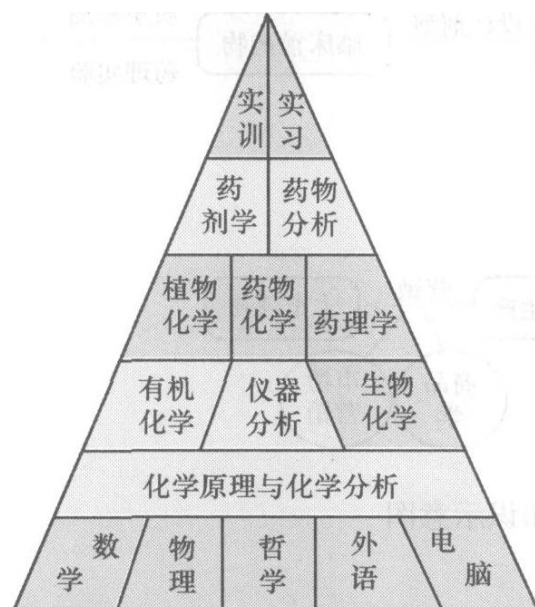


图10 本课程与其他课程的安排示意图

(汤启昭)

第1章 溶 液



1. 理解溶液浓度的表示方法;掌握物质的量浓度、质量分数、质量摩尔浓度、摩尔分数的计算和相互换算。掌握溶液的稀释原则
2. 理解溶液蒸气压下降的原因;掌握溶液沸点升高、溶液凝固点下降、溶液渗透压概念
3. 掌握溶液的渗透压及在医药上的应用
4. 理解弱电解质与强电解质在水溶液中不同的行为特征

第1节 溶液的基本概念

一、溶液的形成

溶液是由两种或两种以上的物质所形成的混合物(mixture),这些物质在分子层次上是均匀的,即分散程度达到分子水平。溶液是各部分的化学组成和物理性质皆相同的一个均相系统。

按状态来分,溶液有气态溶液、液态溶液(通常简称为溶液,solution)和固态溶液(又称固溶体,solidsolution)。溶液一词习惯上是指液态溶液而言的。

液态溶液形成的方式有气体溶于液体、固体溶于液体和液体溶于液体。在溶液中常把液体组分称为溶剂(solvent),把溶解在液体中的气体或固体称为溶质(solute)。当液体溶于液体时,通常把含量较多的一种称为溶剂、含量较少的一种称为溶质,当两个液体组分的含量差不多时,溶剂和溶质就没有明显的区别。

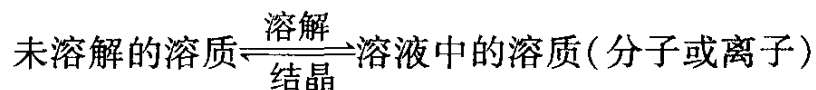
二、溶 解 度

(一) 溶解过程

当把固体物质放在水中或其他溶剂中时,固体表面一部分分子或离子,由于本身的振动及溶剂分子的冲击和吸引,就逐渐脱离固体表面而扩散进入溶剂中去,这个过程叫做溶解。

在固体溶解的同时,还存在着另一相反的过程,即随着溶解的进行,溶液中溶质的分子或离子数目逐渐增加,它们在溶液中不停地运动着,当它们与未溶的固体表面相碰撞时,也可重新回到固体表面上,这种过程叫做结晶。当溶解开始时,溶解速度很大,结晶速度很小;随着溶质的不断溶解,溶液的浓度增大,已溶解的微粒与固体碰撞接触的概率增加,从而结晶速度增大。最后可达到这样一种状态,即在同一时间内进入溶液中的溶质质点数与从溶液中回到固体表面的

质点数相等。



这时溶液中多余的溶质就好像不再溶解,溶液的浓度也不再改变了。这种与未溶解的溶质互成平衡状态的溶液称为饱和溶液。这种平衡是一种物理的动态平衡。

固体在水中溶解时,往往有热效应产生,也就是说常有放热或吸热的现象。这表示物质的溶解过程不同于单纯的机械混合。多数固体在溶解时吸热,如 NH_4NO_3 、 KNO_3 等的溶解就是吸热的,这类物质溶解时溶液的温度显著降低;也有的物质溶解时是放热的,如 NaOH 、无水 CuSO_4 等,溶解时溶液温度显著升高。

为什么同是溶解,有的吸热、有的放热呢?这是因为,固体溶解时,其表面上的分子或离子必须克服其内部分子对它们的吸引力,这个物理过程要消耗能量,是吸热过程。而溶质溶解了的分子或离子与水(溶剂)形成水合物,溶剂化的过程是放热的,可视为化学过程。溶解的热效应取决于这两个过程热效应的大小:若溶解时的化学过程大于物理过程的热效应,则溶液形成时表现为放热,溶液温度升高;反之,溶解时的物理过程大于化学过程的热效应,则溶液形成时表现为吸热,溶液温度降低。

综上所述,溶液的溶解过程,从溶解和水化过程来看,既不是单纯溶质与溶剂的机械混合,也不是定量的化合,而是一个物理和化学的综合过程。

(二) 溶解度

饱和溶液中所含溶质的量,就是溶质在该温度下的溶解度(solubility)。

溶解度一般以一定温度下每 100g 溶剂中所能溶解溶质的最大克数来表示。例如,在 293K, NaCl 溶解度是 36g,即在 100g 水中最多能溶解 NaCl 36g。

在一定温度下,如果某溶液的浓度小于在该温度下饱和溶液的浓度,这种溶液叫做不饱和溶液;反之,如果溶液浓度超过了饱和溶液浓度时,这种溶液叫做过饱和溶液。但过饱和溶液是一种不稳定的体系,加入溶质的小晶体(作为晶种)或用玻棒摩擦容器的器壁,都可使过饱和溶液析出过量的溶质,变成该温度下的饱和溶液。

固体物质在水中都能或多或少地溶解,绝对不溶的物质是没有的。在室温下,100g 水中能溶解 10g 以上的物质叫作易溶物质;溶解度在 1~10g 的叫做可溶物质;溶解度不到 0.01g 的叫作难溶物质。各种物质在水中的溶解度相差很大,所以不能把饱和溶液和浓溶液混为一谈。易溶物质的溶液,虽然浓度很大,但不一定是饱和溶液,而难溶物质的饱和溶液,其浓度却是非常小的。

三、溶解度与温度的关系

除了溶质和溶剂的本性以外,温度是很重要的影响溶解度大小的外界因素。溶解度与温度的关系常用溶解度曲线(以横坐标代表温度、纵坐标代表溶解度所画的曲线)表示,某些物质的溶解度曲线见图 1-1。由图 1-1 可见,温度对溶解度的影响,大致有三种比较典型的情况。以硝酸钾为代表的第一种情况,溶解度随温度上升而迅速增大,这种物质的溶解度曲线很“陡”。第二种情况以氯化钠为代表,这类物质的溶解度虽也随温度升高而增大,但影响很小,因此溶解度曲线很“平坦”。第三种情况以无水硫酸钠为代表,这类物质的溶解度随温度上升而减小。实际上硫酸钠的溶解度曲线是两种物质溶解度曲线的连线,其前

半部(温度在 305.4K 以下)为十水合硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 的溶解度曲线(属第一种情况),而后半部(温度在 305.4K 以上)则为无水硫酸钠的溶解度曲线(属第三种情况)。曲线中的最高点(相当于温度 305.4K)是十水合硫酸钠与无水硫酸钠的转变点(两者处于平衡状态)。温度低于 305.4K 时,硫酸钠以十水合物的形式存在,高于此温度十水合硫酸钠分解,以无水物状态存在。

大多数固体和液体物质的溶解度随温度升高而增大,但气体物质则不同。由于气体在溶解时总是放热的,因此,气体的溶解度随温度升高而减小(表 1-1)。

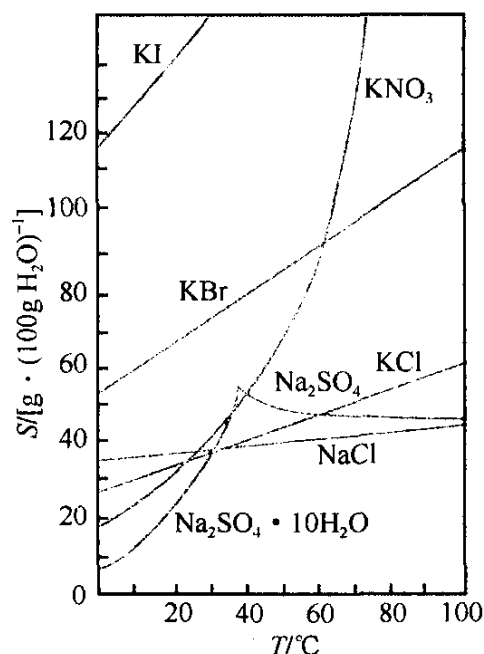


图 1-1 某些物质的溶解度曲线

表 1-1 某些气体在不同温度下的溶解度

温度/K	溶解度/($\text{mL} \cdot \text{mL}^{-1}$)					
	H_2	N_2	O_2	CO_2	HCl	NH_3
273	0.0215	0.0235	0.0489	1.713	507	1176
293	0.0182	0.0155	0.0310	0.878	442	702
298	0.0175	0.0143	0.0283	0.759	—	586(301K)

四、重结晶与分步结晶

物质在溶解度上的差异常被用于提纯和分离物质。譬如,物质中若含有少量可溶性杂质,通常可用重结晶法除去。将待纯化的物质先用适量水溶解,然后再蒸发浓缩溶液(浓缩的程度视杂质的含量和溶解度而定),最后将浓缩后的溶液冷却,使该物质重新结晶出来。而杂质由于含量少,未必达到饱和状态,故全部(或大部分)留在溶液中。重结晶的关键是蒸发浓缩这一步要控制得当,务必使浓缩后溶液中留下的水分能够溶解全部杂质,而主要成分则能在溶液冷却时大部分析出。一次重结晶如果在纯度上还不能满足需要,则可反复进行多次。

利用溶解度的差异还可分离混合物中的各种成分。采用的方法称为分步结晶法。所谓分步结晶,就是将混合物在合适的条件下(各成分溶解度差别最大),反复地进行溶解和结晶的操作,而在每一次溶解和结晶以后,溶解度小的成分富集于晶体中,溶解度大的成分则富集于母液中,这样经过多次反复操作以后,就可达到分离的目的。

现以氯化钠和硝酸钾的混合物的分离为例,说明分步结晶的原理。首先应该考察这两种物质在不同温度下的溶解度(表 1-2)。

表 1-2 氯化钠和硝酸钾的溶解度

物质	溶解度/[$\text{g} \cdot (100\text{g H}_2\text{O})^{-1}$]					
	273K	293K	313K	333K	353K	373K
KNO_3	13.3	31.6	63.9	110.0	169	246
NaCl	35.7	36.0	36.6	37.3	38.4	39.8

从表 1-2 数据可见,两者的溶解度以 373K 时差别为最大,故第一步以 373K 的水处理混合物,使部分氯化钠首先分离出来。在这一步中关键是控制加水量。最适宜的水量应该是刚刚能

使硝酸钾溶解而无多余,这个数量可通过溶解度进行粗略的计算。经过这一步处理,大部分氯化钠晶体留在固相中。将氯化钠分离后,硝酸钾就富集于母液中,第二步是将母液冷却,使硝酸钾从溶液中结晶出来。但此时母液中仍然存在氯化钠和硝酸钾,再蒸发冷却,反复数次,可使硝酸钾和氯化钠基本分离。

第2节 溶液的浓度

溶液的浓度(concentration)是指一定量溶液(或溶剂)中所包含的溶质的量。工作性质不同的人,为了工作的需要或方便,对溶液的浓度规定了不同的标准。因此,同是一种溶液,因不同的需要,可选择不同的表示方法。例如,溶质的数量可用千克(kg)、摩(mol)等不同单位表示,溶液的数量也可用千克(kg)、摩(mol)、升(L)等单位表示,因此,溶液浓度的表示方法是多种多样的。

溶液浓度的表示方法

同是一种溶液,根据不同的需要,可选择不同的浓度表示方法。溶液浓度的表示方法大体可分为两大类:一类是用溶质和溶剂的相对量表示,其单位可用克(g)或摩(mol),如质量分数 ω (mass fraction)、摩尔分数 x_B (mole fraction)、质量摩尔浓度 m_B (molality)等;另一类是用一定体积溶液中所含溶质的量表示,如体积分数 ϕ_B (volume fraction)、物质的量浓度 c_B (molarity)等。现将几种常用的浓度表示方法作简单介绍。

(一) 质量分数 ω 和体积分数 ϕ_B

以往使用的质量百分比浓度、体积百分比浓度,按国标已改为质量分数、体积分数。

1. 质量分数 溶质的质量与溶液的质量之比称为该溶质的质量分数,用符号 ω 表示,即

$$\omega = \frac{m_{\text{溶质}}}{m_{\text{溶液}}}$$

质量分数常用的表示方法有:

(1) 溶质的质量(g)占全部溶液质量(g)的百分比,即

$$\omega = \frac{\text{溶质的质量(g)}}{\text{溶液的质量(g)}} \times 100\%$$

例如,100g 硫酸溶液中含有 98g H_2SO_4 ,其浓度可表示为 $\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98\%$ 或 $\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.98$ 。

(2) 溶质的质量占全部溶液质量的百万分比(10^{-6}),即

$$\omega = \frac{\text{溶质的质量(g)}}{\text{溶液的质量(g)}} \times 10^{-6}$$

例如,1g 溶液中含有 $2.5\mu\text{g Fe}^{3+}$,其浓度可表示为 $\omega_{\text{Fe}^{3+}} = 2.5 \times 10^{-6}$

2. 体积分数 在相同温度和压强的条件下,混合气体中组分 B 单独占有的体积(V_B)与混合气体总体积($V_{\text{总}}$)之比,称为组分 B 的体积分数,用符号 ϕ_B 表示,即

$$\phi_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$$

两种液体相互混溶时,倘若不考虑体积变化,某一组分的浓度亦可用体积分数表示。例如,3 体积乙醇溶解在 1 体积水中,乙醇在此溶液中的浓度约为

$$\phi_B = 3/(3+1) = 0.75 \quad (75\%)$$