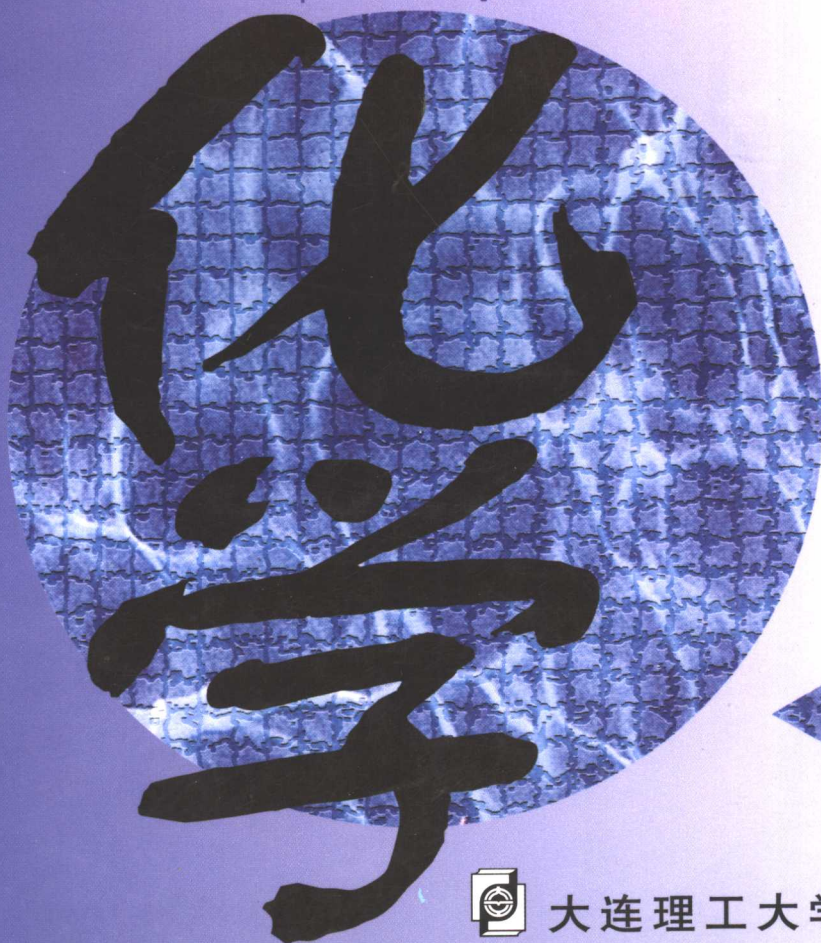


高等医药院校教材

基础化学

孙发山 主编

基础



大连理工大学出版社

高等医药院校教材

基 础 化 学

主 编 孙发山
副主编 林三冬 刘 艳
编 者 王玉玲 孙发山 刘 艳
刘 倩 杨迎迎 林三冬
大连理工大学出版社

大连理工大学出版社

内 容 简 介

本书重点阐述了高等医药院校基础化学的基本概念和基本理论,同时介绍一些与医药学密切相关的知识。全书内容包括溶液、稀溶液的依数性、电解质溶液、缓冲溶液、酸碱滴定、热力学基础、化学平衡、化学反应速率、氧化还原与原电池、原子结构和元素周期律、分子结构、配位化合物、表面现象和胶体溶液、紫外可见分光光度法及生命活动与化学元素共 15 章。

本书可作为高等医药院校的医疗、口腔、妇产科、儿科等专业及临床检验、临床药学专业五年制本科的基础化学课程的教材,也可作为高等医药院校成人教育的临床检验及临床药学专业四年制的基础化学课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/孙发山主编. —大连:大连理工大学出版社,2000.8

(高等医药院校教材)

ISBN 7-5611-1130-4

I. 基 … I. 孙 … III. 化学-医学院校-教材 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 40184 号

大连理工大学出版社出版发行
大连市凌水河 邮政编码 116024
电话:0411-4708842 传真:0411-4708898
E-mail:dutp@mail.dlptt.ln.cn
URL:<http://www.dutp.com.cn>

大连理工大学印刷厂印刷

开本:787×1092 毫米 1/16 字数:414 千字 印张:18
印数:3001—6000 册

1996 年 5 月第 1 版

2000 年 8 月第 2 次印刷

责任编辑:韩 露

责任校对:孙 林

封面设计:孙宝福

定价:18.00 元

前 言

本书由多年从事医药院校化学教学工作、富有经验的教师，本着国家教委提出的“教材必须具备思想性、科学性、先进性、启发性和适用性”的原则，考虑当前执行国家每周五天工作制，各校授课学时有所精减，确定了“以培养目标为基础，以突出高等医药院校基础化学注重基础为特点”的原则，共商大纲，按全书授课 60 学时编写而成。

全书力求准确地精选与医药学后续课程密切相关的基础化学的内容，以利于在教学过程中使基础化学的知识逐渐向医药学领域渗透，使学生逐步学会运用化学的知识加深理解和初步掌握有关医药学的问题。

本书可供高等医药院校的医疗、口腔、妇产科、儿科等专业及临床检验、临床药学专业五年制本科学生使用，也可供高等医药院校成人教育的临床检验及临床药学专业四年制学生用书。

全书共分 15 章，内容包括：溶液、稀溶液的依数性、电解质溶液、缓冲溶液、酸碱滴定、热力学基础、化学平衡、化学反应速率、氧化还原与原电池、原子结构和元素周期律、分子结构、配位化合物、表面现象和胶体溶液、紫外可见分光光度法及生命活动与化学元素。

为了便于学生自学掌握基本知识，每章后附有本章提要 and 习题，为使学生全面系统地掌握基本知识，书后还精心编写了《基础化学综合练习题》。全书采用以国际单位制 (SI) 为基础的《中华人民共和国法定计量单位》；书中的化学名词采用全国自然科学名词审定委员会公布的《化学名词》(科学出版社，1991 年第 1 版)；配位化合物的命名依照中国化学会 1980 年颁布的《无机化学命名原则》(科学出版社，1984 年第 1 版)。

本教材编写具体分工为：孙发山编写第六章、第七章、第十二章、第十四章、基础化学综合练习题；林三冬编写第三章、第四章、第九章；刘艳编写第五章、第八章；王玉玲编写第二章、第十三章；杨迎迎编写第一章、第十一章及附录；刘倩编写第十章、第十五章。

限于编者水平，书中不妥和错误在所难免，敬希使用本书的师生批评指正。

编 者

1995 年 12 月

目 录

第一章 溶液	1
第一节 溶液组成量度的表示方法	1
第二节 物质的溶解度	4
本章提要	7
习题	8
第二章 稀溶液的依数性	10
第一节 水的蒸气压、沸点和凝固点	10
第二节 稀溶液的依数性	11
本章提要	20
习题	20
第三章 电解质溶液	22
第一节 强电解质溶液	22
第二节 酸碱质子理论	25
第三节 水的质子自递及水溶液的酸碱性	28
第四节 弱酸和弱碱溶液	30
第五节 酸碱电离平衡的移动	38
第六节 沉淀溶解平衡	40
本章提要	47
习题	48
第四章 缓冲溶液	50
第一节 缓冲系	50
第二节 缓冲溶液的pH值	51
第三节 缓冲容量及其影响因素	54
第四节 缓冲溶液的配制	57
第五节 医学上的缓冲溶液	61
本章提要	62
习题	63
第五章 酸碱滴定法	64
第一节 概述	64
第二节 酸碱指示剂	64
第三节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	66

第四节 酸碱标准溶液的配制	73
第五节 酸碱滴定法的应用和实例	75
第六节 分析结果的误差和有效数字	77
本章提要	81
习题	82
第六章 化学热力学基础	84
第一节 热力学几个基本概念	84
第二节 热力学第一定律	87
第三节 热化学	89
第四节 化学反应的方向、限度及其判据——热力学第二定律	94
第五节 生物化学的标准态和生物能力学简介	101
本章提要	103
习题	105
第七章 化学平衡	107
第一节 可逆反应与化学平衡	107
第二节 化学平衡常数	108
第三节 平衡常数与标准 Gibbs 自由能变	110
第四节 化学平衡的移动	112
本章提要	115
习题	116
第八章 化学反应速率	119
第一节 化学反应速率的基本概念	119
第二节 化学反应速率理论	120
第三节 浓度对化学反应速率的影响	122
第四节 温度对化学反应速率的影响	129
第五节 催化剂对化学反应速率的影响	131
本章提要	134
习题	135
第九章 氧化还原反应与原电池	137
第一节 氧化还原反应	137
第二节 原电池	138
第三节 电极电位	141
第四节 影响电极电位的因素	145
第五节 氧化还原反应的方向	148
第六节 氧化还原反应进行的限度	152
第七节 电位分析法	154

第八节 氧化还原滴定法	158
本章提要	163
习题	164
第十章 原子结构和元素周期律	166
第一节 氢原子光谱和 Bohr 理论	166
第二节 核外电子运动状态的描述	167
第三节 多电子原子的能级及核外电子的排布	175
第四节 原子的电子层结构和元素周期表	180
第五节 元素性质的周期性	182
本章提要	185
习题	186
第十一章 分子结构	188
第一节 离子键	188
第二节 现代价键理论	189
第三节 分子轨道理论简介	196
第四节 分子间作用力和氢键	201
本章提要	203
习题	204
第十二章 配位化合物	206
第一节 配位化合物的基本概念	206
第二节 配位化合物的化学键理论	209
第三节 配位化合物的稳定性	215
第四节 螯合物	219
第五节 配位滴定法	220
第六节 配位化合物与医药学的关系	221
本章提要	222
习题	223
第十三章 表面现象和胶体溶液	225
第一节 表面自由能和表面张力	225
第二节 吸附现象	227
第三节 溶胶的基本性质	230
第四节 乳状液和气溶胶	234
第五节 高分子化合物溶液	235
第六节 Donnan 平衡	241
本章提要	243
习题	243

第十四章 紫外-可见分光光度法	245
第一节 概述	245
第二节 分光光度法的基本原理	246
第三节 分光光度计	249
第四节 显色反应及测量条件的选择	252
第五节 分光光度法的分析方法	255
本章提要	256
习题	257
第十五章 生命活动与化学元素	259
第一节 生命元素	259
第二节 常见有毒元素	262
第三节 痛与化学元素	263
基础化学综合练习	265
附录一 国际单位制 (SI)	274
附录二 某些物质的标准生成热、标准 Gibbs 生成自由能和标准熵	276
附录三 某些有机化合物的标准燃烧热	278
附录四 部分物理常数	279
附录五 元素周期表	280

第一章 溶 液

由两种或两种以上的物质形成均匀稳定的分散系统称为溶液(solution)。按此定义,溶液可以是液态也可以是气态或固态。例如,空气是由 O_2 , N_2 , CO_2 , Ar 等多种气体混合成的气态溶液。青铜和黄铜其实是固态溶液。表1-1列出了溶液的各种类型和实例。本章只讨论液态溶液的有关问题。为了描述溶液的组成,通常把溶解其它物质的液体称为溶剂(solvent),被溶解的物质称为溶质(solute)。固体或气体溶于液体,液体称为溶剂,而气体或固体称为溶质。若溶液由两种液体组成,一般量多的液体称为溶剂,量少的液体称为溶质。如啤酒的乙醇含量很少,所以水为溶剂,而乙醇为溶质。水是应用最广的溶剂,因此通常不注明溶剂的溶液是水溶液。

人类的生产实践和生命活动都与溶液密切相关。人体内食物的消化、吸收,营养物质的输送、废物的排泄及临床上许多药物都离不开溶液。在临床检验及药物分析中的化学反应几乎都是在溶液中进行。因此,医药院校学生必须掌握有关溶液的基本知识。

表 1-1 溶液的类型和实例

溶剂状态	溶质状态	溶液状态	实 例
气 体	气 体	气 态	空 气
液 体	气 体	液 态	氮气溶于水
液 体	液 体	液 态	乙醇溶液
液 体	固 体	液 态	糖 水
固 体	气 体	固 态	氢溶于钯
固 体	液 体	固 态	钠 汞 齐
固 体	固 体	固 态	某些合金

第一节 溶液组成量度的表示方法

由于溶液的某些性质随溶液的组成不同而变化。溶液组成的量度表示方法很多,现介绍以下几种。

一、质量分数

物质B的质量 m_B 除以溶液的质量 m 称为物质B的质量分数(mass fraction),用符号 w_B 表示。即

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

质量分数是一个无量纲的量,也可以用百分数表示,但不能称为质量百分比浓度。

例 1 将 100 g 葡萄糖溶于水配成 1000 g 溶液,计算此葡萄糖溶液中葡萄糖的质量分数。

解 葡萄糖溶液中葡萄糖的质量分数为

$$w_{\text{葡萄糖}} = \frac{m_{\text{葡萄糖}}}{m} = \frac{100}{1000} = 0.10$$

二、体积分数

物质 B 的体积 V_B 除以溶液的体积 V 称为物质 B 的体积分数(volume fraction),用符号 φ_B 表示。即

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

体积分数也是一个无量纲的量,也可以用百分数来表示,但不能称为体积百分比浓度。

例 2 配制 1000 ml 消毒酒精需纯酒精 750 ml,计算此酒精溶液中酒精的体积分数。

解 此酒精溶液中酒精的体积分数为

$$\varphi_{\text{酒精}} = \frac{V_{\text{酒精}}}{V} = \frac{750}{1000} = 0.75$$

三、物质的量分数

1. 物质的量

物质的量(amount of substance)是国际单位制(SI)中的一个基本物理量,物质的量是表示物质数量的物理量。物质的量是以摩尔(mol)为单位,用符号 n 表示。

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 kg ^{12}C 的原子数目相同(Avogadro 常数)。基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其它粒子或它们的集合体。如 $1 \text{ mol}(\text{H}_2)$, $1 \text{ mol}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$, $1 \text{ mol}(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$, $1 \text{ mol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})$ 等。由摩尔的定义可知, 1 mol 是 6.02×10^{23} 个微粒的集合体,若某系统中所含基本单元数是 Avogadro 常数的倍数,系统中物质的量就是多少摩尔。由于摩尔是一个数量单位,而一定数量的物质必然具有一定的质量。 1 mol 物质 B 的质量称为摩尔质量,用符号 M_B 表示,其单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,在数值上等于相对原子质量或相对分子质量。那么物质 B 的物质的量为

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad (1-3)$$

2. 物质的量分数

物质 B 的物质的量 n_B 除以溶液物质的量 n 称为物质的量分数,又称摩尔分数(mol fraction),用符号 x_B 表示。即

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-4)$$

显然,溶液中物质的量分数总和等于 1,即

$$\sum_B x_B = 1$$

物质的量分数也是一个无量纲的量,也可以用百分数表示。

例 3 计算质量分数为 0.10 的葡萄糖溶液中葡萄糖的物质的量分数。

解 物质的量分数与溶液的多少无关。为了计算方便,取 100 g 溶液,该溶液中葡萄

糖和水的物质的量分别为

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{100 \times 0.10}{180} = 0.056$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 \times (1 - 0.10)}{18} = 5.0$$

葡萄糖的物质的量分数为

$$x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.056}{0.056 + 5.0} = 0.011$$

四、质量浓度

物质 B 的质量 m_B 除以溶液的体积 V 称为物质 B 的质量浓度 (mass concentration), 用符号 ρ_B 表示。即

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-5)$$

质量浓度的 SI 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。医学上常用单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

例 4 100 ml 葡萄糖溶液中含 10 g 葡萄糖, 计算此溶液中葡萄糖的质量浓度。

解 葡萄糖的质量浓度为

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{V} = \frac{10}{100 \times 10^{-3}} = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

五、物质的量浓度

物质 B 的量 n_B 除以溶液的体积 V 称为物质 B 的物质的量浓度 (amount-of-substance concentration), 常用符号 c_B 表示物质 B 的量浓度, $[B]$ 表示平衡浓度, 即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-6)$$

物质的量浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 医学上常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

物质的量浓度可简称为浓度, 但不能称为摩尔浓度, 应用物质的量应注明基本单元。

例 5 100 ml 血浆中含 10 mg Ca^{2+} , 计算血浆中 Ca^{2+} 的物质的量浓度。

解 100 ml 血浆中 Ca^{2+} 的物质的量为

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca}^{2+})} = \frac{10 \times 10^{-3}}{40} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Ca^{2+} 的物质的量浓度为

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n(\text{Ca}^{2+})}{V} = \frac{2.5 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

物质的量浓度在医学上已推广应用。世界卫生组织已建议, 在医学上表示体液内物质组成的量度时, 凡是已知相对分子质量的物质, 均应使用物质的量浓度表示。例如, 正常人空腹血液中葡萄糖的质量浓度为 $800 \sim 1200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 应表示为 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 为 $4.4 \sim 6.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于相对分子质量不知道的物质, 用质量浓度表示。

实行法定计量单位后, 大多数体液组成的量度改用物质的量浓度表示。因此, 应把某些注射液组成的量度改用物质的量浓度表示, 特别是与体液含有相同组分的注射液更应用物质的量浓度表示。世界卫生组织提出, 在大多数情况下, 推荐在注射液瓶的标签上同

时标明物质的量浓度和质量浓度。例如,血液中 Cl^- , Na^+ 和葡萄糖等的含量用物质的量浓度表示,则生理盐水和葡萄糖注射液的瓶签上应同时标明物质的量浓度和质量浓度。

物质 B 的物质的量浓度与物质 B 的质量浓度之间的关系为

$$\rho_B = c_B \cdot M_B$$

例 6 100 ml 葡萄糖注射液中含 10 g 葡萄糖,计算此葡萄糖注射液中葡萄糖的质量浓度和物质的量浓度。

解 葡萄糖的质量浓度为

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{10}{100 \times 10^{-3}} = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

葡萄糖的物质的量浓度为

$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{100}{180} = 0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

六、质量摩尔浓度

物质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A 称为物质 B 的质量摩尔浓度 (molality),用符号 b_B 表示。即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-7)$$

质量摩尔浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,应用时应注明基本单元。

例 7 某氯化钠溶液的质量分数为 0.009,计算此氯化钠溶液的质量摩尔浓度。

解 质量摩尔浓度与溶液的量的多少无关。为了计算方便,取 1 kg 氯化钠溶液,1 kg 氯化钠溶液中 NaCl 的物质的量和水的质量分别为

$$n(\text{NaCl}) = \frac{1 \times 0.009}{58.5 \times 10^{-3}} = 0.154 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times (1 - 0.009) = 0.991 \text{ kg}$$

氯化钠溶液的质量摩尔浓度为

$$b(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.154}{0.991} = 0.155 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

第二节 物质的溶解度

在一定温度和压力下,物质溶解于一定量的溶剂中达到最大限度,溶液的浓度不再改变,此时未溶解的物质与已溶解的物质达到溶解平衡,该溶液称为饱和溶液 (saturated solution)。溶解度是在一定条件下(温度、压力)饱和溶液的浓度。物质的溶解度大小除了与物质的本性有关外,还受外界温度和压力等条件的影响,因此,在表示溶解度时,通常应注明条件。物质溶解度的规律至今尚无完整的理论,根据大量实验事实归纳出“相似相溶”的经验规律,即结构性质相似的物质易溶于结构性质相似的溶剂中。

一、固体物质的溶解度

固体物质的溶解度,通常用在一定温度下 100 g 溶剂中形成饱和溶液时溶解物质的克数来表示。压力对固体物质在液体中溶解度的影响很小,一般不考虑。

大多数固体物质在液体中的溶解过程是吸热的,因此,固体物质在液体中的溶解度一般随温度升高而增大。因不同物质溶解过程吸热程度不同,因而它们的溶解度随温度升高增大的程度也不相同;少数物质溶解过程是放热的,其溶解度随温度升高而减小;个别物质的溶解度最初随温度升高而增大,当温度超过某一温度时,溶解度随温度升高而减小。

人们利用在不同温度下各种物质溶解度不同的性质来分离提纯物质。

二、气体物质的溶解度

气体在液体中的溶解度,依据气体和液体的种类不同,气体在液体中的溶解度差异很大。例如, HCl , NH_3 等气体与水起化学反应,在水中的溶解度很大。 H_2 , O_2 , N_2 等气体与水不起化学反应,在水中溶解度很小。本节只讨论在液体中溶解度很小的气体及其影响因素。

在一定温度和压力下,气体在密闭容器内的液体中达到溶解平衡时,气体在液体中的含量称为该气体的溶解度。通常以在一定温度下,当气体的分压为 100 kPa 时,单位体积 (1 L 或 1 ml) 液体中所溶解气体的标准体积^① (以 L 或 ml 为单位) 表示气体的溶解度。这种表示气体的溶解度又称为气体吸收系数 (absorption coefficient), 用符号 α 表示。医学上常用气体吸收系数表示气体在体液中的溶解度。例如,在 310 K, 血浆中 O_2 的吸收系数为 0.0214, 即表示在 310 K, 血液中 O_2 的分压为 100 kPa 时, 1 L 血浆中溶解 O_2 的标准体积为 0.0214 L。表 1-2 列出 O_2 , N_2 , CO_2 在水和血浆中的吸收系数。

表 1-2 310 K 时 O_2 , N_2 , CO_2 在水和血浆中的吸收系数

气 体	α (水中)	α (血浆中)
O_2	0.0239	0.0214
N_2	0.0123	0.0118
CO_2	0.567	0.515

气体在液体中的溶解度除与气体和液体的性质有关外,还受温度和压力的影响。气体溶解于液体近似于液化,一般要放热。所以气体在液体中的溶解度随温度升高而降低。因此用煮沸的方法可以除去溶解在水中的空气。气体分压的大小对它在液体中溶解度影响很大。早在 1803 年, Henry 根据大量实验总结出一条规律,即在一定温度下,气体在液体中的溶解度与液面上该气体的平衡分压成正比,把这一规律称为 Henry 定律。例如,在 298 K, H_2 的平衡分压为 100 kPa 时, 1 L 水可溶解 0.0182 L 标准体积的 H_2 , 当 H_2 的平衡分压增至 200 kPa 时, 1 L 水可溶解 0.0364 L 的 H_2 。汽水是用约 100 kPa 的 CO_2 压入水中制成的,汽水开盖后,因空气中 CO_2 的分压约为 0.027 kPa, 所以 CO_2 的溶解度明显降低, CO_2 从水中剧烈冒出来。

但要注意, Henry 定律的定量关系仅适用于压力不太大 (小于 300 kPa)、溶解度小的气体。

气体在液体中的溶解度与压力的关系,在医学实践中有重要意义。例如,深水潜水员

^① 所谓气体的标准体积,是指在 273 K, 100 kPa 时气体所占的体积。

是在远超过海平面正常大气压的情况下呼吸,所以血液和组织中溶解气体的量为增加。此时,如果潜水员迅速返回水面,由于空气压力骤减,溶解的空气来不及经肺部排出,会在体液中形成气栓,医学称其为沉潜病,会产生严重后果。所以,潜水员出水面后要直接进入减压舱慢慢减至常压。

另外,利用表 1-2 中气体吸收系数及肺泡中 O_2 , N_2 及 CO_2 的分压,可以计算出它们在血液中溶解的量。

例 8 试计算肺泡中 $p_{O_2}=13.5\text{ kPa}$, $p_{N_2}=53.3\text{ kPa}$, $p_{CO_2}=5.40\text{ kPa}$ 时,各气体在 1 L 血浆中溶解的标准体积。

解 O_2 所溶解的标准体积为: $\frac{0.0214 \times 13.5}{100} = 2.89\text{ ml}$

N_2 所溶解的标准体积为: $\frac{0.0118 \times 53.3}{100} = 6.29\text{ ml}$

CO_2 所溶解的标准体积为: $\frac{0.515 \times 5.40}{100} = 27.8\text{ ml}$

三、分配定律

两种液体相互接触,一般有如下三种情况:

1. 在一定条件下,两种液体能以任意比例互溶,如水和乙醇。
2. 在一定条件下,两种液体在某一范围内有一定的溶解度,如水和乙醚。
3. 在一定条件下,两种液体互不相溶,如水和四氯化碳。

实验证明,在一定温度下,一种溶质在两种互相接触而互不相溶的溶剂中达到溶解平衡时,溶质在两相中浓度之比为一常数,这一规律称为分配定律(distribution law)。例如,将一定量的碘放入盛有水和四氯化碳的容器中,经振摇达到溶解平衡时,碘在四氯化碳和水中浓度之比为一常数。表 1-3 是碘在四氯化碳和水中的分配情况。

表 1-3 常温下,碘在四氯化碳和水中的分配

$c_A(I_2 \text{ 在 } CCl_4 \text{ 中的浓度}) \text{ mol} \cdot L^{-1}$	$c_B(I_2 \text{ 在水中的浓度}) \text{ mol} \cdot L^{-1}$	$\frac{c_A}{c_B} = K$
0.02	0.00023	86.96
0.04	0.00046	86.96
0.06	0.000702	86.47
0.08	0.000928	86.21

从表中可以看出,在一定温度下,碘在四氯化碳和水中浓度之比基本不变,前者的浓度约为后者浓度的 86 倍。若以 c_A 表示溶质在溶剂 A 中的浓度, c_B 表示溶质在溶剂 B 中的浓度,则分配定律的数学表达式为

$$K = \frac{c_A}{c_B} \quad \text{或} \quad K' = \frac{c_B}{c_A} \quad (1-8)$$

式中 K 或 K' 称为分配系数(distribution coefficient),显然, $K = \frac{1}{K'}$ 。通常分配系数用溶质在有机相中的浓度 c_o 与在水相中的浓度 c_w 之比来表示,即

$$K = \frac{c_o}{c_w}$$

分配系数与溶质和溶剂的性质及温度有关。

根据分配定律,可以选择适当的溶剂将溶液中的溶质萃取(extraction)出来。萃取是实验室及有关生产中常用的一种分离技术,所选用的溶剂称为萃取剂,通常是一些有机溶剂。

在实际工作中,为了提高萃取效率,一般选分配系数大的溶剂作为萃取剂。用一定量的萃取剂进行萃取时,若每次用少量的萃取剂,分多次进行萃取,其萃取效率比一次用全量萃取剂萃取效率高。因此,萃取常采用“少量多次”的做法,一般进行 2~3 次即可。

萃取效率根据分配定律可以计算。设 V 体积(L 或 ml)溶液中含某溶质 m_0 g,用萃取剂 A 进行萃取,分配系数为 K ,若每次用 V_n 体积(L 或 ml)进行 n 次萃取,则原溶液中剩余溶质的质量 m_n 为

$$m_n = m_0 \left(\frac{V}{KV_n + V} \right)^n$$

例 9 100 ml KI 溶液中溶有 0.120 g I_2 ,现用 25.0 ml CCl_4 溶剂进行一次萃取和每次用 12.5 ml 萃取两次,溶液中剩余的 I_2 各为多少?(已知 $K = \frac{c_o}{c_w} = 86.2$)

解 用 25.0 ml CCl_4 一次萃取后溶液中剩余 I_2 的质量为

$$m_1 = m_0 \left(\frac{V}{KV_n + V} \right) = 0.120 \times \frac{100}{86.2 \times 25.0 + 100} = 5.32 \times 10^{-3} \text{ g}$$

每次用 12.5 ml CCl_4 萃取两次后溶液中剩余 I_2 的质量为

$$m_2 = m_0 \left(\frac{V}{KV_n + V} \right)^2 = 0.120 \times \left(\frac{100}{86.2 \times 12.5 + 100} \right)^2 = 8.65 \times 10^{-4} \text{ g}$$

由上例计算结果可以看出,一定量的萃取剂,分多次萃取比一次萃取的效率。

萃取是一种用之有效的分离技术,由于它具有分离速度快、分离效果好、回收率高和操作简便等特点,现已广泛应用于无机物和有机物的分离。特别是在中草药有效成分的分离过程中,萃取已是不可缺少的重要方法。

分配定律也可以解释一些麻醉药物在体内的生理作用,一般而言,这些药物在有机溶剂、脂肪和类脂质中溶解度比在水中溶解度大。例如,乙醚等外科手术用的吸入麻醉剂,在含脂类较多的中枢神经及大脑等组织中溶解度大,当吸入乙醚后,易富集于中枢神经和大脑等组织中而起麻醉作用。

本章提要

溶液组成量度的表示方法很多,本章介绍的方法有以下几种。

质量分数是一个无量纲的量,表示式为

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

体积分数是一个无量纲的量,表示式为

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V}$$

物质的量分数是个无量纲的量,表示式为

$$x_B = \frac{n_B}{n}, \text{ 并且 } \sum_B x_B = 1$$

质量浓度的 SI 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 医学上常用单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。表示式为

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

物质的量浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 医学上常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 表示式为

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

物质的量浓度和质量浓度的关系为 $\rho_B = c_B \cdot M_B$ 。

质量摩尔浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表示式为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

物质的溶解度是物质在一定条件下饱和溶液的浓度。物质溶解度不仅与物质的本性和溶剂有关, 还受温度和压力等条件的影响。

固体物质的溶解度一般随温度升高而增大。通常用在一定温度下, 100 g 溶剂中形成饱和溶液时所溶解物质的克数来表示。

气体物质的溶解度依气体和液体的种类不同而各异。气体的溶解度通常用在一定温度下, 当气体的分压为 100 kPa 时, 单位体积的液体中所溶解气体的标准体积来表示。这种表示方法在医学上称为吸收系数。

在一定温度下, 气体在液体中的溶解度与液面上该气体的分压成正比, 这一规律称为 Henry 定律。

在一定温度下, 一种溶质在两种互相接触而互不溶解的溶剂中达到溶解平衡时, 溶质在两相中浓度之比为一常数, 这一规律称为分配定律。其数学表达式为

$$K = \frac{c_o}{c_w}$$

根据分配定律, 选择适当萃取剂进行萃取, 萃取是一种有效的分离提纯物质的技术。

习 题

1. 解释下列概念

(1) 质量分数 (2) 体积分数 (3) 物质的量分数 (4) 物质的量浓度 (5) 质量浓度 (6) 质量摩尔浓度

2. 简述 Henry 定律及其适用条件。

3. 简述分配定律及其实用性。

4. 若分别以 NaOH , $\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$, $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为基本单元, 求 0.100 kg 上述物质的物质的量各是多少?

5. 配制 $500\text{ ml } 0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 和 $500\text{ ml } 0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$ 的溶液, 需 KMnO_4 晶体各多少克?

6. 生理盐水的质量浓度为 $9\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算此溶液的物质的量浓度。

7. 正常人每 100 ml 血浆中含 326 mg 的 Na^+ , 计算血浆中 Na^+ 的物质的量浓度。

8. 向质量分数为 0.15 的 90 g NaCl 溶液中加入 10 g 水或 10 g NaCl 晶体, 分别计算这两种方法配制的 NaCl 溶液的质量分数和质量摩尔浓度。

9. 配制体积分数为 0.75 的消毒酒精 500 ml , 需体积分数为 0.95 的酒精多少毫升?

10. 某患者需 $100\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液 1000 ml , 若用 $500\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 两种葡萄糖溶液配制, 各需多少毫升?

11. 正常人血浆中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的含量分别为 $2.5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $27\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。化验测得某患者血浆中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的质量浓度分别为 $300\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该患者血浆中这两种离子的含量是否正常?

12. 某患者需补 0.05 mol 的 Na^+ , 需补多少克 NaCl ? 若用 $9\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的生理盐水补 Na^+ 需多少毫升生理盐水?

13. 质量分数为 0.0947 稀硫酸的密度为 $1.06 \times 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算:

(1) H_2SO_4 的物质的量浓度;

(2) H_2SO_4 的质量摩尔浓度;

(3) H_2SO_4 的质量浓度;

(4) H_2SO_4 的物质的量分数。

14. 在 293 K 时, 将 350 g ZnCl_2 晶体溶于 650 g 水中, 溶液的体积为 739.5 ml , 试计算:

(1) ZnCl_2 的质量分数;

(2) ZnCl_2 的物质的量浓度;

(3) ZnCl_2 的质量摩尔浓度;

(4) ZnCl_2 的物质的量分数。