

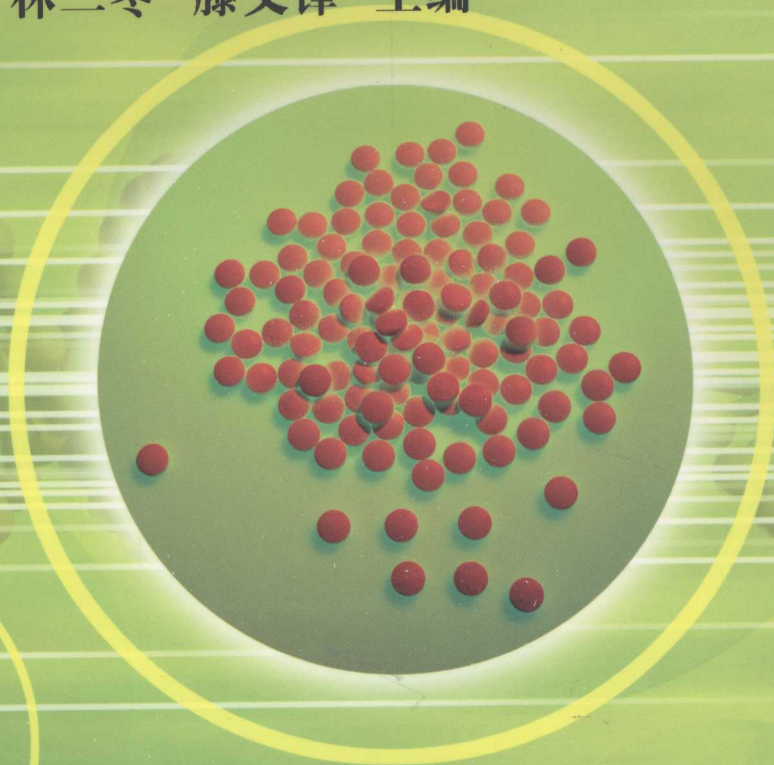
高等医药院校规划教材

基础化学

(第三版)

FUNDAMENTAL CHEMISTRY

林三冬 滕文锋 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS



高等医药院校规划教材

基础化学

(第三版)

FUNDAMENTAL CHEMISTRY

主编 林三冬 滕文锋

编者 于 昆 刘有训 李宏岩

林三冬 傅 迎 彭 茵

滕文锋 燕小梅



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/林三冬,滕文锋主编. —3 版. —大连:大连理工大学出版社,2007.3

高等医药院校教材

ISBN 978-7-5611-1130-7

I. 基… II. ①林… ②滕… III. 化学-医学院校-教材
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 022608 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail: dulp@ dulp. cn URL: http://www. dulp. cn

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm

印张:20.5

字数:458 千字

1996 年 5 月第 1 版

2007 年 3 月第 3 版

2007 年 3 月第 4 次印刷

责任编辑:刘新彦 胡照琴

责任校对:古 琴

封面设计:宋 蕾

ISBN 978-7-5611-1130-7

定 价:28.00 元

第三版前言

本教材自 1996 年出版第一版以来,经过多所医药院校本科及成人教育等各层次学生多年的使用和不断修订,取得了很好的教学效果,读者普遍认为本教材内容安排合理,难度合适,习题针对性强。在此,我们向多年来一直关注并提出诸多宝贵意见和建议的读者表示衷心的感谢。

本教材是按照“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”的编写原则,组织了具有多年教学经验的一线教师编写而成,全书力求准确地精选与医药学后读课程密切相关的基础化学内容,以利于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知识和初步掌握并深入理解医药学的相关问题。

全书共分 15 章,分别为溶液、稀溶液的依数性、电解质溶液、缓冲溶液、酸碱滴定法、化学热力学基础、化学平衡、化学反应速率、氧化还原反应与原电池、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、生命活动与元素。为了便于学生自学,每章后附有习题,书后还精心编写了中英文综合练习题。

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 年第一版);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 年第一版);热力学等章节的符号尽量做到与标准计量单位一致,以利于学生自学和参考其他书籍。为了便于目前进行双语教学的教师和学生使用,本书每章最后增加了英文提要(Summary),书后列出了英文关键词索引。

本教材先后由孙发山教授、林三冬教授担任主编,刘艳、王玉玲、杨迎迎、刘倩等参加了本教材的第一、二版的编写工作,参加第三版编写工作的人员有:于昆(第 15 章、附录)、刘有训(第 6、12 章)、李宏岩(第 14 章、部分习题参考答案)、林三冬(第 9 章、英文综合练习及参考答案)、傅迎(第 5、8、10 章)、彭茵(第 2、4、13 章、综合练习及参考答案)、燕小梅(第 7 章)、滕文锋(第 1、3、11 章)、全书由林三冬、滕文锋负责统稿并担任主编。

由于编者水平有限,书中错漏之处在所难免,敬请各位老师和同学批评指正。

编者

2007 年 2 月

第二版前言

本教材是根据 1999 年大连医科大学的医疗、口腔、美容等专业(五年制本科)《医用基础化学》教学大纲的要求编写。自 1996 年出版第一版以来,经大连医科大学等院校多年使用,认为本教材选材得当,内容紧凑,通俗易懂,深浅适宜。同时,经过多年的教学实践,也发现一些需要修改的地方。为此,我们组织了经验丰富的任课教师,对原教材进行全面修订,力图在保留原有特色的基础上,使其更加完善。

为保持教材的系统性,本教材第二版仍按第一版的章节顺序编写。考虑到各校基础化学学时减少的情况,使用时可根据实际情况有所取舍,一些内容可安排学生自学。为便于学生自学,特将各章习题参考答案附于书后。同时,为便于学生复习,在各章的“本章提要”中强调了需要掌握的基本概念和基本理论。本教材既适用于普通高等医药院校教学,也可作为各类成人高等医药院校的本科生教材。

参加本教材第二版编写工作的人员为:刘有训(第六章、第七章、第十二章、第十四章);滕文锋(第一章、第三章、第十一章、附录);彭茵(第二章、第四章、第十三章、综合练习题、各章习题参考答案);傅迎(第五章、第八章、第十章、第十五章);林三冬(第九章)。

本教材主编为林三冬教授,主审为孙发山教授。

在编写过程中得到了大连医科大学有关领导及化学教研室的大力支持,在此我们表示衷心的感谢。

修订后的教材如有不妥之处,敬请各位老师和同学提出宝贵意见。

编 者

2001 年 12 月

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的条件下,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 学时编写而成的。

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、酸碱滴定法、化学热力学基础、化学平衡、化学反应速率、氧化还原反应与原电池、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,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、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,书中不妥之处在所难免,敬希使用本书的师生批评指正。

编 者
1995 年 12 月

目 录

第1章 溶 液 /1

1.1 溶液组成量度的表示方法 /1

1.2 物质的溶解度 /4

Summary /8

习 题 /9

第2章 稀溶液的依数性 /10

2.1 水的蒸气压、沸点和凝固点 /10

2.2 稀溶液的依数性 /12

2.3 溶液的渗透压 /15

Summary /19

习 题 /20

第3章 电解质溶液 /21

3.1 强电解质溶液 /21

3.2 酸碱质子理论 /25

3.3 水的质子自递及水溶液的
酸碱性 /27

3.4 弱酸和弱碱溶液 /30

3.5 酸碱电离平衡的移动 /37

3.6 沉淀溶解平衡 /39

Summary /46

习 题 /47

第4章 缓冲溶液 /49

4.1 缓冲溶液的组成和作用
原理 /49

4.2 缓冲溶液的 pH /50

4.3 缓冲容量及其影响因素 /53

4.4 缓冲溶液的配制 /55

4.5 缓冲溶液在医学上的意义 /57

Summary /57

习 题 /58

第5章 酸碱滴定法 /60

5.1 概 述 /60

5.2 酸碱指示剂 /60

5.3 酸碱滴定曲线及指示剂的选择 /62

5.4 酸碱标准溶液的配制与标定 /69

5.5 酸碱滴定法应用实例 /71

5.6 分析结果的误差和有效数字 /73

Summary /77

习 题 /78

第6章 化学热力学基础 /80

6.1 热力学基本概念 /80

6.2 热力学第一定律 /84

6.3 热化学 /86

6.4 化学反应的方向、限度及其
判据 /92

6.5 生物化学标准态和生物能力学
简介 /100

Summary /102

习 题 /102

第7章 化学平衡 /105

7.1 可逆反应与化学平衡 /105

7.2 标准平衡常数 /107

7.3 标准平衡常数与标准摩尔 Gibbs
自由能变 /109

7.4 化学平衡移动 /111

Summary /114

习 题 /115

第8章 化学反应速率 /118

8.1 化学反应速率基本概念 /118

8.2 化学反应速率理论 /120

8.3 浓度对化学反应速率的影响 /122

8.4 温度对化学反应速率的影响 /128

8.5 催化剂对化学反应速率的
影响 /129

Summary /133

习 题 /134

第9章 氧化还原反应与原电池 /137

- 9.1 氧化还原反应 /137
- 9.2 原电池 /138
- 9.3 电极电位 /141
- 9.4 影响电极电位的因素 /146
- 9.5 氧化还原反应的方向 /148
- 9.6 氧化还原反应进行的限度 /152
- 9.7 电位分析法 /154
- 9.8 氧化还原滴定法 /158

Summary /163

习 题 /164

第10章 原子结构和元素周期律 /167

- 10.1 氢原子光谱和 Bohr 理论 /167
- 10.2 核外电子运动状态的描述 /169
- 10.3 多电子原子的能级及核外电子排布 /177
- 10.4 原子的电子层结构和元素周期表 /182
- 10.5 元素性质的周期性 /184

Summary /187

习 题 /188

第11章 分子结构 /190

- 11.1 离子键理论 /190
- 11.2 价键理论 /192
- 11.3 分子轨道理论简介 /202
- 11.4 分子间作用力和氢键 /208

Summary /213

习 题 /214

第12章 配位化合物 /216

- 12.1 配位化合物的基本概念 /216
- 12.2 配位化合物的化学键理论 /219
- 12.3 配位化合物的稳定性 /226
- 12.4 螯合物 /230
- 12.5 配位滴定法 /231
- 12.6 配位化合物与医药学的关系 /232

Summary /233

习 题 /234

第13章 表面现象和胶体溶液 /236

- 13.1 表面自由能和表面张力 /237
- 13.2 吸附现象 /238
- 13.3 溶胶的基本性质 /241
- 13.4 乳状液和气溶胶 /246
- 13.5 高分子化合物溶液 /247
- 13.6 Donnan 平衡 /252

Summary /254

习 题 /255

第14章 紫外-可见分光光度法 /257

- 14.1 概 述 /257
- 14.2 分光光度法的基本原理 /258
- 14.3 分光光度计 /262
- 14.4 显色反应及测量条件的选择 /265
- 14.5 分光光度法的分析方法 /268

Summary /269

习 题 /270

第15章 生命活动与元素 /272

- 15.1 生命元素 /272
- 15.2 常见有毒元素 /275
- 15.3 化学元素与癌症 /277

综合练习及参考答案 /278

部分习题参考答案 /293

附 录 /308

附录一 国际单位制 /308

附录二 部分物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔 Gibbs 生成自由能和标准摩尔熵 /310

附录三 部分有机化合物的标准摩尔燃烧焓 /312

附录四 部分物理常数 /313

附录五 元素周期表 /314

名词索引 /315

第1章

溶 液

物质以分子、原子或离子状态分散于另一种物质中所构成的均匀而又稳定的体系称为溶液(solution)。我们最熟悉的溶液是液态的,如糖水、盐水等。从广义上说,溶液不仅有液态的,还有气态的和固态的。例如,空气是气态溶液,青铜和黄铜等合金是固态溶液。表1-1列出了各种类型溶液的一些实例。本章只讨论液态溶液的有关问题。

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	溶剂状态	溶质状态	溶液状态	实例
气态	气态	气态	空气	液态	气态	液态	氮气溶于水
液态	液态	液态	乙醇溶液	液态	固态	液态	糖水
固态	气态	固态	氢气溶于钯	液态	固态	固态	钠汞齐
固态	固态	固态	某些合金				

液态溶液有三种类型:气-液、固-液和液-液。在气-液和固-液两种类型的溶液中,通常将液体看成溶剂(solvent),气体或固体看成溶质(solute);在液-液类型溶液中,一般量多的液体看成溶剂,量少的液体看成溶质。水是应用最广的溶剂,因此通常不注明溶剂的溶液都是水溶液。

人类的生产、生活以及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的许多药物都离不开溶液。在临床检验及药物分析中,化学反应几乎都是在溶液中进行。因此,必须掌握有关溶液的基本知识。

1.1 溶液组成量度的表示方法

溶液的某些性质随溶液组成的不同而变化。溶液组成量度的表示方法有很多,现介绍以下几种。

1.1.1 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。

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

质量分数是量纲为一的量,可以用百分数表示。

例 1 将 100 g 葡萄糖溶于水中配成 1 000 g 葡萄糖溶液, 计算此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

$$w(\text{葡萄糖}) = \frac{m(\text{葡萄糖})}{m} = \frac{100}{1\,000} = 0.10$$

1.1.2 体积分数

物质 B 的体积 V_B 除以混合前各组分体积之和 V 称为物质 B 的体积分数 (volume fraction), 用符号 φ_B 表示。

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

体积分数也是量纲为一的量, 可以用百分数表示。

例 2 用纯酒精 750 mL、水 250 mL 配制消毒酒精, 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

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} = \frac{750}{1\,000} = 0.75$$

1.1.3 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。物质的量以摩尔 (mol) 为单位, 用符号 n 表示。

计算物质的量时其基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子或其集合体。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阿伏加德罗常数的几倍, 系统的物质的量就是几摩尔。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。物质 B 的物质的量 n_B 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 除以溶液的物质的量 n 称为物质 B 的物质的量分数, 又称为摩尔分数 (mole fraction), 用符号 x_B 表示。

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

显然, 溶液中各组分的物质的量分数总和等于 1, 即

$$\sum_B x_B = 1$$

物质的量分数也是量纲为一的量, 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体积无关。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

$$n(\text{葡萄糖}) = \frac{100 \times 0.10}{180} = 0.056 \text{ mol}$$

$$n(\text{水}) = \frac{100 \times (1 - 0.10)}{18} = 5.0 \text{ mol}$$

葡萄糖的物质的量分数为

$$x(\text{葡萄糖}) = \frac{n(\text{葡萄糖})}{n(\text{葡萄糖}) + n(\text{水})} = \frac{0.056}{0.056 + 5.0} = 0.011$$

1.1.4 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。

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

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

$$\rho_B = m_B/V = 10/(100 \times 10^{-3}) = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.1.5 物质的量浓度

物质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V 称为物质 B 的物质的量浓度(molarity),用符号 c_B 表示。

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

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,应用时应注明基本单位。

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广泛应用。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,正常人空腹时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 $c(\text{葡萄糖})$ 为 $4.4 \sim 6.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于相对分子质量未知的物质,用质量浓度表示。

实行法定计量单位后,大多数体内物质组成的量度改用物质的量浓度表示。因此,应把某些注射液中物质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

$$\rho(\text{葡萄糖}) = 10 / (100 \times 10^{-3}) = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

葡萄糖的物质的量浓度为

$$c(\text{葡萄糖}) = \frac{\rho(\text{葡萄糖})}{M(\text{葡萄糖})} = \frac{100}{180} = 0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.1.6 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。

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

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位。

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

解 质量摩尔浓度与溶液的体积无关。为了计算方便,取 1 kg 氯化钠溶液,该氯化钠溶液中氯化钠的物质的量和水的质量分别为

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

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

氯化钠的质量摩尔浓度为

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

1.2 物质的溶解度

溶解度是指在一定温度和压力下,物质在饱和溶液中溶解的量。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,物质的浓度不再改变,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)。物质的溶解度大小除了与物质的本性有关外,还受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,因此我们无法预言某种物质在溶剂中的溶解度,只能根据“相似相溶”这个一般溶解原理来估计不同物质在水中的相对溶解度。“相似相溶”是指结构、性质相似的物质易溶于结构、性质相似的溶剂中。

1.2.1 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形成饱和溶液时 100 g 溶剂中溶解溶质的质量来表示。压力对固体物质在溶剂中溶解度的影响很小,一般不考虑。

大多数固体物质在溶剂中的溶解过程是吸热过程,因此,固体物质在溶剂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,其溶解度随温度升高增大的程度也不同。少数物质的溶解过程是放热过程,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,当温度超过某一值时,溶解度又随温度升高而减小。

在同一温度下各种物质的溶解度不同,根据这一性质可以从混合物中分离、提纯物质。

1.2.2 气体物质的溶解度

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 等气体与水发生化学反应,在水中的溶解度很大; H_2 、 O_2 、 N_2 等气体与水不发生化学反应,在水中的溶解度很小。本节只讨论溶解度很小的气体的溶解度及其影响因素。

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。在医学上,气体的溶解度通常用气体吸收系数 α (absorption coefficient) 表示。气体吸收系数 α 是指在一定温度下,当某气体的分压为 100 kPa 时,它在 1 L 液体中溶解的标准体积(L)。标准体积即气体在 273 K、100 kPa 时的体积。例如,在 310 K,血浆中 O_2 的吸收系数为 0.021 4,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 0.021 4 L。表 1-2 列出了 310 K 时 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	0.023 9	0.021 4
N_2	0.012 3	0.011 8
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。气体在液体中的溶解度随温度升高而降低,因此用加热的方法可以除去溶解在液体中的气体。

气体压力的大小对其在液体中的溶解度影响很大。但要注意,气体中的其他气体对其在液体中的溶解度没有影响。也就是说,不考虑混合气体的总压力,只考虑该气体的分压。

通过大量实验,1803 年 Henry 总结出一条规律: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。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 水中可溶解 0.018 2 L(标准体积) H_2 , H_2 的平衡分压增至 200 kPa 时,1 L 水中可溶解 0.036 4 L H_2 。又如,汽水是用约 100 kPa CO_2 压入水中制成的,汽水瓶开盖后,因空气中 CO_2 的分压约为 0.027 kPa, CO_2 的溶解度明显降低,所以 CO_2 从水中迅速冒出来。

应当注意的是,Henry 定律的定量关系仅适用于压力不大(小于 300 kPa)、溶解度小的气体。而像 NH_3 、 HCl 这样的气体,其溶解度和分压的关系并不服从 Henry 定律。

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,深水潜水员是在远超过海平面正常大气压的情况下呼吸,所以潜水员的血液和组织中溶解气体的量大为增加。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,医学上称其为沉潜病,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。又如,医院通过使用高压氧舱增高氧气的分压,改善病人体内氧气的供给,在对煤气中毒等患者的治疗中发挥了重要作用。

利用表 1-2 中的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 $p(O_2)=13.5$ kPa, $p(N_2)=53.3$ kPa, $p(CO_2)=5.40$ 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 $\frac{0.0214 \times 13.5}{100} = 0.00289$ L

N_2 所溶解的标准体积为 $\frac{0.0118 \times 53.3}{100} = 0.00629$ L

CO_2 所溶解的标准体积为 $\frac{0.515 \times 5.40}{100} = 0.0278$ L

1.2.3 分配定律

分配定律是表示某溶质在两种互不相溶的溶剂中溶解的量的规律。当两种液体混和时,通常有以下三种情况:

- (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。

在一定温度下,一种溶质在两种互不相溶的溶剂中达到溶解平衡时,溶质在两种溶剂中的浓度比为常数,这就是分配定律(distribution law)。

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的分配情况见表 1-3。

表 1-3 常温下,碘在四氯化碳和水中的分配情况

c_A (碘在四氯化碳中的浓度) / (mol · L ⁻¹)	c_B (碘在水中的浓度) / (mol · L ⁻¹)	$K=c_A/c_B$
0.020 2	0.000 235	86.0
0.039 9	0.000 463	86.2
0.060 6	0.000 702	86.3
0.080 0	0.000 928	86.2

由表 1-3 可见,在一定温度下,碘在四氯化碳和水中的浓度比基本不变,前者约为后者的 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

$$K = \frac{c_A}{c_B} \quad \text{或} \quad K' = \frac{c_B}{c_A}$$

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 的比来表示,即

$$K = \frac{c_o}{c_w} \quad (1-8)$$

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。所选用的溶剂称为萃取剂,通常是一些有机溶剂。根据分配定律可以计算萃取效率。

设体积 V (L 或 mL) 的溶液中含某溶质为 m_0 , 用萃取剂 A 进行萃取,分配系数为 K , 若用体积 V_n 的萃取剂萃取 1 次,原溶液中剩余溶质的质量为 m_1 , 此时

$$c_o = (m_0 - m_1)/V_n, c_w = m_1/V$$

代入式(1-8)中,整理可得

$$m_1 = m_0 \left(\frac{V}{KV_n + V} \right)$$

若再用体积 V_n 的萃取剂萃取 1 次,原溶液中剩余溶质的质量 m_2 为

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

若用体积 V_n 的萃取剂萃取 n 次,则原溶液中剩余溶质的质量 m_n 为

$$m_n = m_0 \left(\frac{V}{KV_n + V} \right)^n \quad (1-9)$$

由式(1-9)可见, n 值越大,原溶液中剩余溶质的质量 m_n 越小。因此,多次萃取比一次萃取的萃取效率高。

例 9 100 mL KI 溶液中溶有 0.120 g I_2 , 现用 25.0 mL CCl_4 进行一次萃取和每次用 12.5 mL CCl_4 萃取 2 次,溶液中剩余的 I_2 各为多少? (已知 $K = c_o/c_w = 86.2$)

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 2 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萃取效率高。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。另外,萃取常采用“少量多次”的做法,一般进行 2~3 次即可。

萃取是一种行之有效的分离方法,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。

分配定律也可以用来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、脂肪和类脂质中的溶解度比在水中的溶解度大。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的溶解度大,易富集于中枢神经和大脑等组织中而起麻醉作用。

Summary

(8- In the chapter several concentration units are introduced:

(1) Mass Fraction $w_B = \frac{m_B}{m}$, also called the percent by mass, has units of 1.

(2) Volume Fraction $\varphi_B = \frac{V_B}{V}$, also called the percent by volume, has units of 1.

(3) Mole Fraction $x_B = \frac{n_B}{n}$, has units of 1.

(4) Mass Concentration $\rho_B = \frac{m_B}{V}$, has units of g/L, mg/L, etc.

(5) Molarity $c_B = \frac{n_B}{V}$, has units of mol/L. n_B is the amount of the solute moles, and V is the volume of the solution. An important transform formula is $\rho_B = c_B M_B$, here M_B is the molar mass of the solute B.

(6) Molality $b_B = \frac{n_B}{m_A}$, has units of mol/kg, m_A is the mass of the solvent.

The solubility of a substance is the concentration in the saturated solution in a given condition. Several factors influence the solubility of a substance, including the nature of the solute and the solvent, temperature and pressure.

The solubility of solid solute is often expressed by grams of the solute in 100 g solvent or by the molarity. Usually increase in temperature increases the solubility of solid solute.

When the partial pressure of a gas is 100 kPa, the standard volume of the gas dissolved in unit volume of solvent is called the solubility of the gas. Pressure has a major effect on the solubility of a gas. At a given temperature, a rise in pressure increases the solubility of a gas. At low to moderate pressure, the solubility of a gas is directly proportional to external pressure, this is known as Henry's law.

When a compound is dissolved in two immiscible solvents, the ratio of concentrations in equilibrium is a constant at a given temperature. That is known as the distribution law with the expression: $K = \frac{c_o}{c_w}$. Extraction with proper extracting solvent is a popular technique often used for separation or purification of substances. It is much bet-

ter to extract several times with small portions of a solvent than to extract only once with a volume of the solvent equal to the sum of the small portions.

习 题

1-1 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

1-2 简述 Henry 定律及其适用条件。

1-3 简述分配定律及其实用性。

1-4 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。

1-5 正常人每 100 mL 血浆中含 326 mg Na^+ , 计算血浆中 Na^+ 的物质的量浓度。

1-6 向质量分数为 0.15 的 90 g NaCl 溶液中加入 10 g 水或 NaCl 晶体, 分别计算由这两种方法配制的 NaCl 溶液的质量分数和质量摩尔浓度。

1-7 配制 500 mL 体积分数为 0.75 的消毒酒精, 需多少体积分数为 0.95 的酒精?

1-8 某患者需 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液 1 000 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?

1-9 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?

1-10 某患者需补 0.05 mol Na^+ , 需补多少 NaCl? 若用 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 生理盐水补 Na^+ , 需多少生理盐水?

1-11 质量分数为 0.094 7 的稀硫酸的密度为 $1.06 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 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。

1-12 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。