



普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校药学类系列规划教材

无机化学

主编 傅迎 章小丽



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校药学类系列规划教材

无机化学

主 编 傅 迎 章小丽
主 审 陈朝军
副主编 王美玲 蒋心惠 王巧峰 杜 曦
编 委 (按姓氏笔画排序)
王 宁 (山西医科大学)
王巧峰 (空军军医大学)
王美玲 (内蒙古医科大学)
付 琛 (西南大学)
刘 娜 (大连医科大学)
杜 曦 (西南医科大学)
李瑞祥 (四川大学)
陈朝军 (内蒙古医科大学)
武世奎 (内蒙古医科大学)
周小霞 (陆军军医大学)
胡密霞 (内蒙古医科大学)
姚家灿 (昆明医科大学)
袁泽利 (遵义医学院)
章小丽 (昆明医科大学)
蒋心惠 (重庆医科大学)
喻 芳 (昆明医科大学)
傅 迎 (大连医科大学)

科学出版社

北 京

内 容 简 介

无机化学是高等医药院校药学专业学生的一门必修课。是药学、药物制剂、制药工程、中药学等专业的主要基础课程之一。本教材共 15 章内容,在编写时考虑到大学一年级学生的实际水平和与高中知识的衔接问题,在保证无机化学的基本原理、基本知识的基础上,尽量减少与高中知识的重叠,对每个知识点的表达力求简洁,每个知识点的衔接力求流畅。同时教材中突出无机化学与药学的紧密联系,增加了一些学科的前言内容和发展方向。

本教材适合药学、药物制剂、制药工程、中药学等药学相关专业本科生教学使用,也可作为药学相关从业人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学 / 傅迎, 章小丽主编. —北京: 科学出版社, 2018.1

普通高等教育“十三五”规划教材·全国高等医药院校药学类系列规划教材

ISBN 978-7-03-055081-1

I. ①无… II. ①傅… ②章… III. ①无机化学-医学院校-教材

IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 267515 号

责任编辑: 周 园 / 责任校对: 郭瑞芝

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

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>

三河市骏志印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018 年 1 月第一次印刷 印张: 20 1/2 插页: 1

字数: 576 000

定价: 69.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校药学类系列规划教材

专家委员会

主任委员 张志荣 四川大学华西药学院

副主任委员 (按姓氏笔画排序)

于超 重庆医科大学

王玉琨 空军军医大学

刘卫东 陆军军医大学

宋流东 昆明医科大学

胡华强 中国科技出版传媒股份有限公司

傅强 西安交通大学

委员 (按姓氏笔画排序)

叶云 西南医科大学

包保全 内蒙古医科大学

李莉 新疆医科大学

沈祥春 贵州医科大学

张立明 宁夏医科大学

张仲林 成都医学院

陈文 石河子大学

陈朝军 内蒙古医科大学

周旭美 遵义医学院

周春阳 川北医学院

胡昌华 西南大学

饶高雄 云南中医学院

贺耘 重庆大学

顾健 西南民族大学

柴慧芳 贵阳中医学院

黄园 四川大学华西药学院

傅超美 成都中医药大学

彭芳 大理大学

谭钦刚 桂林医学院

前 言

无机化学是高等医药院校药学、临床药学、药物制剂、制药工程、中药学、医学检验、生物技术、生物制药、生物工程等专业大学一年级学生的主要基础课程之一，同时，也是为学好其他后续相关化学课程和专业课程奠定必要基础的重要课程。

本教材力求使学生在阅读时，能将已掌握的部分基础化学知识与无机化学课程顺畅衔接，因此，编者在对内容的选择和顺序的安排上做了精心的设计，并按照教学大纲的规定，最终确定了本教材的内容。本教材在文字表述上力求语言精练、概念准确，例题尽量与药理学相关领域紧密贴合，使读者在使用本教材时容易读懂基本内容，并通过看例题、做习题、专题讨论、查阅文献等多种学习方式，掌握无机化学课程所介绍的基本原理和基本知识。

教材中的拓展内容，是从药理学相关学科的角度，介绍了无机化学应用领域的前沿成就和未来发展方向，使读者通过阅读拓宽了对化学学科的认知视野。

本教材共 15 章，建议课时 60~80 学时。使用本教材时，可根据实际情况对教材内容进行适当取舍。本教材主要有以下几个特点：①注意与所学化学知识的衔接和过渡；②注重理论知识与医药等相关学科的联系，例如，元素的生物学效应部分读起来更引人入胜；③每章最后配有知识导图，有助于读者对本章主要内容进行归纳总结；④本教材对必须涉及的分析化学、物理化学、有机化学等相关知识，只进行适度介绍。

本教材的全体编者在编写过程中本着严谨的科学态度，认真反复完善教材的每一个方面，把多年宝贵的教学体会融入教材的字里行间。由于水平有限，错误和不妥之处在所难免，诚恳希望各位同行、专家及使用本教材的读者们给予批评指正。

在本教材编写筹备和完成过程中，科学出版社和编者所在学校给予了大力支持，在此一并表示诚挚的感谢！

陈朝军
2017 年 8 月

目 录

绪论	1	第三章 化学反应速率与化学平衡	34
一、无机化学的发展进程简介	1	第一节 化学反应速率及其表示方法	34
二、化学与药学	1	一、平均速率和瞬时速率	34
三、无机化学是药学专业的 重要基础	2	二、化学反应速率	35
四、本教材特点	2	第二节 化学反应速率理论简介	35
五、学好无机化学	2	一、碰撞理论	36
第一章 溶液	3	二、过渡态理论	38
第一节 溶解	3	第三节 影响化学反应速率的因素	38
一、溶解和溶剂化作用	3	一、浓度对化学反应速率的 影响	38
二、溶解度和相似相溶	3	二、温度对化学反应速率的 影响	41
第二节 溶液的浓度	4	三、催化剂对化学反应速率 的影响	42
一、溶液浓度表示方法	4	第四节 化学平衡及化学平衡常数	43
二、溶液浓度之间的换算	5	一、可逆反应与化学平衡	43
第三节 稀薄溶液的依数性	6	二、实验平衡常数	44
一、溶液蒸气压下降	6	三、标准平衡常数	44
二、溶液沸点升高	8	四、多重平衡	47
三、溶液凝固点降低	9	第五节 化学平衡的移动	47
四、溶液渗透压	10	一、浓度对化学平衡的影响	47
五、渗透压在医药学领域的 应用	12	二、压力对化学平衡的影响	48
第四节 强电解质溶液	13	三、温度对化学平衡的影响	49
一、电解质稀溶液的依数性	13	四、生物体系中的稳态和 内稳态	49
二、强电解质溶液理论简介	14	知识导图	50
三、离子的活度和活度因子	14	习题	50
知识导图	16	习题详解	52
习题	16	第四章 酸碱平衡	55
习题详解	17	第一节 酸碱理论	55
第二章 化学热力学基础	19	一、酸碱质子理论	55
第一节 热力学的一些基本概念	19	二、酸碱电子理论	57
一、系统与环境	19	三、软硬酸碱原则	57
二、状态与状态函数	20	第二节 弱电解质的解离平衡	58
三、过程与途径	20	一、弱电解质的解离平衡和 解离常数	58
第二节 热力学第一定律与化学 反应热效应	20	二、弱电解质解离平衡的移动	60
一、热力学第一定律	20	第三节 酸碱溶液 pH 的计算	62
二、化学反应的热效应	22	一、一元弱酸或一元弱碱溶液	62
第三节 化学反应的方向性	27	二、多元弱酸或多元弱碱溶液	64
一、热力学第二定律	27	三、两性物质溶液	64
二、化学反应的 Gibbs 自由能变	29	知识导图	65
知识导图	31	习题	65
习题	32		
习题详解	32		

习题详解	66	第二节 氧化还原方程式的配平	98
第五章 缓冲溶液	69	第三节 原电池与电极电势	98
第一节 缓冲溶液的组成及其作用		一、原电池	98
原理	69	二、电极电势	100
一、缓冲溶液及其组成	69	三、标准电极电势	101
二、缓冲作用原理	70	四、电池电动势和化学反应	
第二节 缓冲溶液的 pH	70	Gibbs 自由能的关系	104
一、缓冲溶液 pH 的近似		第四节 影响电极电势的因素	105
计算公式	70	一、Nernst 方程	105
二、缓冲溶液 pH 计算公式		二、影响电极电势的因素	106
的校正	72	第五节 电极电势的应用	108
第三节 缓冲容量和缓冲范围	73	一、判断氧化剂及还原剂的	
一、缓冲容量的概念	73	相对强弱	108
二、影响缓冲容量的因素	73	二、判断反应进行的方向	109
三、缓冲范围	74	三、计算氧化还原反应平衡	
第四节 缓冲溶液的配制	74	常数	110
一、缓冲溶液的配制方法	74	第六节 元素电势图及应用	111
二、标准缓冲溶液	77	一、元素电势图及应用	111
第五节 缓冲溶液在医药上的应用	77	二、电势-pH 图	113
一、血液中的缓冲系	77	第七节 疾病与氧化还原反应	
二、缓冲溶液在药物制剂中		简介	114
的应用	78	一、癌症发生、治疗与氧化	
知识导图	79	还原反应	114
习题	79	二、糖尿病发生、治疗与氧化	
习题详解	80	还原反应	114
第六章 难溶强电解质溶液的沉淀		知识导图	115
溶解平衡	82	习题	115
第一节 溶度积和溶度积规则	82	习题详解	117
一、溶度积	82	第八章 原子结构	122
二、溶度积与溶解度的关系	83	第一节 氢原子的 Borh 模型	122
三、溶度积规则	83	一、氢原子光谱及氢原子的 Borh	
第二节 沉淀-溶解平衡的移动	84	模型	122
一、沉淀的生成	84	二、电子的波粒二象性	123
二、分步沉淀	86	三、Heisenberg 不确定原理	124
三、沉淀的溶解	87	第二节 氢原子的量子力学模型	124
四、沉淀的转化	89	一、波动方程及相关量子数	124
第三节 沉淀-溶解平衡在医药学		二、原子轨道及电子云角度	
中的应用	90	分布图	126
一、在医学中的应用	90	三、原子轨道径向分布函数图	129
二、在药学中的应用	91	第三节 多电子原子结构	130
知识导图	92	一、多电子原子轨道能级	130
习题	92	二、原子核外电子组态	132
习题详解	93	第四节 原子的电子组态与元素	
第七章 氧化还原反应	96	周期表	133
第一节 基本概念	96	一、能级组与元素的周期	133
一、化合价、氧化数及确定		二、价层电子组态与族	134
规则	96	三、元素分区	134
二、氧化还原反应的基本概念	97	第五节 元素性质的周期性	135
三、氧化还原电对	97	一、有效核电荷	135

二、原子半径	135	第二节 碱金属和碱土金属的单质	205
三、电离能	136	一、s 区金属元素概述	205
四、电子亲和能	138	二、单质的物理性质	207
五、元素的电负性	138	三、单质的化学性质	207
知识导图	139	四、焰色反应	208
习题	139	第三节 碱金属和碱土金属的	
习题详解	141	化合物	208
第九章 分子结构	142	一、氧化物	208
第一节 离子键	142	二、氢氧化物	211
一、离子键	142	三、重要盐类及其性质	212
二、离子极化	143	四、配位化合物	215
第二节 共价键理论	145	第四节 锂和铍的特殊性及对	
一、现代价键理论	145	角线规则	216
二、杂化轨道理论	149	一、特殊性	216
三、价层电子对互斥理论	153	二、对角线规则	216
四、分子轨道理论	156	第五节 碱金属和碱土金属的生物学	
第三节 分子间作用力和氢键	163	效应及常见药物	217
一、分子的极性	163	一、碱金属和碱土金属的生物	
二、分子间作用力	164	学效应	217
三、氢键	166	二、含 s 区元素的常见药物	218
知识导图	170	知识导图	219
习题	170	习题	219
习题详解	172	习题答案	219
第十章 配位化合物	177	第十二章 p 区元素	221
第一节 基本概念	177	第一节 p 区元素概述	221
一、配位化合物的定义	177	第二节 硼族和碳族元素	221
二、配位化合物的组成	177	一、硼族元素的单质及其理化	
三、配位化合物的命名	179	性质	222
四、配位化合物的异构现象	179	二、硼族元素的主要化合物	223
五、螯合物	180	三、碳族元素的单质及其理	
第二节 配合物的化学键理论	181	化性质	224
一、配合物的价键理论	181	四、碳族元素的简单化合物	226
二、晶体场理论	185	五、硼族和碳族元素的生物学效	
第三节 配合物的稳定性	190	应及其常见药物	227
一、影响配合物稳定性的		第三节 氮族元素	228
主要因素	190	一、氮族元素的单质及其理化	
二、配合物的氧化还原稳定性	193	性质	229
第四节 生物配体和配合物药物	194	二、氮族元素的简单化合物	230
一、生物体内的配体	194	三、氮族元素的生物学效应及	
二、无机配合物药物	195	其常见药物	234
知识导图	196	第四节 氧族元素	235
习题	197	一、氧族元素的单质及其理化	
习题详解	197	性质	236
第十一章 s 区元素	202	二、氧族元素的简单化合物	236
第一节 氢	202	三、氧族元素的生物学效应及	
一、物理性质	202	其常见药物	240
二、化学性质	203	第五节 卤素	240
三、氢气的用途	203	一、卤素元素单质及其理化	
四、氢化物	204	性质	241

二、卤素元素的简单化合物	242
三、类卤素和类卤化物	244
四、卤族元素的生物学效应 及其常见药物	246
第六节 稀有气体	246
一、稀有气体的单质及其理化 性质	246
二、稀有气体的简单化合物	247
知识导图	247
习题	247
习题详解	249
第十三章 d 区元素	253
第一节 过渡元素概述	253
一、过渡元素的原子结构特征与 元素性质通性	253
二、单质的性质	255
三、含氧化合物及其水合物 酸碱性	255
四、过渡元素金属离子及化 合物的颜色	256
五、配合物	256
第二节 钛和钒	256
一、钛的性质及用途	257
二、钒的性质及用途	258
三、钛和钒离子的鉴定	259
第三节 铬、钼和钨	260
一、铬、钼和钨的性质及 用途	260
二、铬的重要化合物	261
三、钼和钨的重要化合物	262
四、铬、钼和钨离子的鉴定	263
第四节 锰	263
一、锰的性质及用途	264
二、锰的重要化合物	264
三、锰离子的鉴定	267
第五节 铁系元素	267
一、单质的性质及用途	268
二、重要化合物	268
三、铁、钴和镍离子的鉴定	271
第六节 铂系元素	272
一、铂系元素的性质及用途	272
二、铂系元素的重要化合物	273
第七节 d 区元素的生物学效应及 常用药物	275
一、d 区元素的生物功能	275
二、含 d 区元素的常用药物	277
知识导图	278
习题	279
习题详解	280
第十四章 ds 区元素	282
第一节 ds 区元素概述	282
第二节 铜族元素	283
一、单质的性质及用途	283
二、铜的重要化合物	284
三、银和金的重要化合物	286
四、铜和银离子鉴定	286
第三节 锌族元素	286
一、单质的性质	286
二、锌和镉的化合物	287
三、汞的化合物	288
四、锌、汞离子的鉴定	289
第四节 ds 区元素的生物学效应 及常用药物	289
一、人体有益元素的生物学 效应	289
二、有害元素的毒性及防护	290
三、常用药物	291
知识导图	292
习题	292
习题详解	292
第十五章 f 区元素	294
第一节 镧系元素	294
一、原子结构及基本性质	295
二、重要化合物及性质	296
三、稀土元素的生物学效应 及常见药物	298
第二节 锕系元素简介	299
一、原子结构及基本性质	299
二、重要化合物及性质	300
三、锕系元素的应用	300
知识导图	301
习题	301
习题详解	301
附录	302
附录一 SI 基本单位和常用单位	302
附录二 一些物质的基本热力学 数据	302
附录三 弱酸(弱碱)在水中的标准 解离常数(25℃)	307
附录四 一些难溶化合物的溶度积 (18~25℃)	309
附录五 一些电对的标准电极 电位(298.15K)	310
附录六 一些金属配合物的累积 稳定常数	311
汉英名词对照索引	315
元素周期表	

绪 论

一、无机化学的发展进程简介

人类自远古就因制陶、冶金、酿酒、染色等生活的需求，一直对涉及化学问题的生活实践进行着长期的摸索，并孕育了化学实验的萌芽，但那时远没有形成系统的化学知识。到 16 世纪中叶之后的一百多年时间里，先人们为求长生不老炼仙丹，为求贵求荣获取黄金，开启了最早的化学实验，并因为大力推崇令其非常兴盛，几大文明古国对此都有记载。这一时期积累了丰富的关于诸多物质间发生化学变化的经验，特别是那些需求目的非常明晰的化学实验的方法，逐渐在冶金和医药方面获得的长足进步，为后来形成更加完善的化学学科奠定了重要的基础。英语的 chemistry 一词起源于 alchemy(炼金术)，至今 chemist 依然包含了化学家和药剂师两个重要内涵，这也表明化学源于炼金术和制药业。

直到 17 世纪，人们陆续发明了蒸馏器、烧杯、冷凝器和过滤器等化学实验仪器，并总结提炼出诸如溶解、过滤、结晶、升华、蒸馏等化学实验操作方法，人们也意识到了其中潜藏的一些粗浅的化学反应规律，实践经验和提炼出的初步理论经反复印证和不断充实完善，在经历了漫长的积累和发展后，才最终向自然科学的道路迈进。

仰赖于技术的进步，现代化学实验具备了更多灵敏、精确和快速的高级实验手段，能够准确地进行定性定量的化学检测，特别是计算机的应用，使化学工作的自动化程度大大提高。

我国的化学实践发展史源远流长，距今一万年的新石器时代，我们的祖先在全世界率先制作了瓷器，到清代名传海外。我国早在殷代(公元前 2500—前 2000 年)就已有高超的青铜器熔炼技艺，春秋时期(公元前 770—前 476 年)冶炼技术也迅速兴起，不仅较早炼出了生铁，还是世界最早的炼钢国之一。

系统的近代化学知识和化学理论，是在 19 世纪中叶从欧洲传到中国来的。20 世纪初，为数不多的留学人回国后开始兴办化学教育，筹办与化学相关的刊物、工厂，1932 年 8 月成立中国化学会。他们是我国现代化学学科的开拓者和化学工业的先驱者，是我国现代化学各分支学科的带头人、奠基者。

二、化学与药学

15~16 世纪，化学实验开始在医药学等一些实用工艺中发挥作用，并不断得到发展。代表性人物是瑞士医生及医药化学家 P. A. Paracelsus(1493—1541)，他致力于把化学知识应用于医疗实践，制取药物，为人类解除病痛服务。在制备新药剂的过程中，探讨了许多无机物的分离、提纯方法，进行了一些合成实验，并总结出这些物质的性质。Paracelsus 被认为是“从根本上改变了医疗和化学的发展道路”的人。德国医生和医药化学家 Andreas Libavius(1540—1616)着重强调化学的实用意义，为推进化学成为一门独立学科做出了重要贡献。那个时期的许多医药化学家对化学实验的发展贡献卓著，欧洲资本主义生产方式的建立和发展，使近代化学实验作为一种相对独立的科学实践活动，从生产实践中分化出来，随着技术的不断进步，化学实验无论从广度上的拓宽还是深度上的推进，都取得了突飞猛进的发展，先进的实验仪器和装置把化学科学研究带入了一个又一个崭新的领域，为近代化学科学的发展奠定了基础。

17 世纪中叶后的一百多年，冶金工业快速发展，直到 19 世纪末，一直处于总结经验性的化学，由于科学元素论和原子、分子论的相继提出，元素周期律被发现，这期间建立了许多化学基本定律，使化学向着更精确的定量化学方向进步。对一些物质结构的研究和发现，使有机

化学得以迅速发展。为测定相对原子质量和测定物质的组成及含量，促进建立了分析化学。将物理学的普遍规律用于化学问题的研究，确立了物理化学学科。由此，相继形成的无机化学、有机化学、分析化学、物理化学成为现代化学全面且重要的基础。

化学这门学科终于确立了是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质和变化规律的明确范畴。纵观化学发展历史不难发现，无机化学是化学这门科学的母体，其他化学的分支基本是从无机化学中分化、衍生而来的。

化学是药学毋庸置疑的基础，与无机化学有着密不可分的联系。化学家一直都致力于化学药物的研制和天然药物的提取，从而推动了化学和药学的共同发展，实际上，药物生产是化工行业重要的组成部分。药物的化学结构、构效关系、新药研发、天然药物提取、药物制剂、药理和毒理研究等问题，都要用化学知识和化学原理及化学方法解决，可以说没有化学，现代药学和现代药物也无从谈起。

三、无机化学是药学专业的重要基础

学生们在未来的职业生涯中将致力于生物、医药工程、环境或者农业等应用学科方面的工作，无机化学作为药学专业必修的重要基础课，主要目的是让学生学习和理解重要的化学原理，熟知重要的化学知识，掌握重要的化学实验技能，培养学生发现问题、思考问题的科学思维模式，以及力求应用所学来自解决解决问题的能力，并为后续诸多其他基础课和专业课的学习，以及将来能有持续发展进步的能力奠定不可或缺的全面的基础。

四、本教材特点

本教材作为药学及相关专业学生的基础课，重点阐述基本化学理论及其应用、重要的化学原理及基本化学知识等。其中化学热力学基础、化学反应速率与化学平衡，是贯穿全书甚至对今后所有化学课程及其他课程都非常重要的基本化学原理；溶液、酸碱平衡、缓冲溶液、难容电解质的沉淀-溶解平衡，以及氧化还原与电极电势诸章，阐述了重要的化学基础知识；原子结构、分子结构和配位合物，阐述如何掌握物质主要结构特征的重要学说和主要理论；s区元素、p区元素、d区元素、ds区元素及f区元素这五章，阐述了元素周期表中几乎所有元素的一般性质，以及这些性质的递变规律，从化学键、化学结构及其与化学性质之间关系的角度，介绍了一些主要元素重要的化合物及其性质，并适当拓展了一些内容供读者做进一步的阅读学习。

五、学好无机化学

本教材涵盖了药学及相关专业读者应掌握的无机化学的全部内容，并将重要的关键词用黑体和对应的英文标示出来，便于在文中快速发现他们，感兴趣的读者还可以从相关网站等媒介上进一步查阅与所学内容相关联的信息；每一章最后的知识导图帮助读者了解该章的主要内容，以及清晰这些内容之间的相互联系，便于读者自学或归纳理顺所学内容。

教材中每一章主要的基本概念及其应用，都通过对应的具体例题进一步阐明，仔细研读和分析解题的过程，特别有助于学习和理解如何用抽象的概念解读理解具体问题，并最终解决问题。文中的图、表、曲线，有助于读者更翔实地了解除文字以外的其他信息，发现可能的发展规律和变化规律。

实际学习的过程中，注意关联前后所学知识，发现他们内在的关系，逐渐使所学成为全面的知识网。需要指出的是，学习自然学科应特别注意有关的定律、理论、学说、假说等的设定含义、应用条件和他们各自能解决什么问题，这非常有助于准确系统地掌握本学科涵盖的内容。最后，祝读者学习愉快。

(傅迎章小丽)

第一章 溶 液

溶液(solution)是由一种或几种物质分散于另一种物质中形成的均匀稳定的混合物分散体系。其中，能分散其他物质的称作**溶剂(solvent)**，被分散的物质是**溶质(solute)**。溶液不仅有液态，也有固态，如银-汞或金-银合金等；此外，还有空气、雾和烟等气态溶液，被分散的溶质有气态、液态和固态物质，所形成的溶液对应的分别如汽水、75%的乙醇溶液和葡萄糖溶液等。通常，液态溶液是最常见的溶液，其中含量较少的组分是溶质，含量较多的组分是溶剂。没有特殊指明溶剂时，一般指的是水。

第一节 溶 解

一、溶解和溶剂化作用

溶解(dissolve)是将一种物质(溶质)均匀地分散在另一种物质(溶剂)中的过程。溶解过程常会伴随能量或混合物体积变化，甚至还会有颜色变化。例如，NaOH 固体溶解于水的过程放热；NH₄NO₃ 固体溶于水吸热；乙醇和水形成溶液时总体积变小；但 HAc 和水形成的溶液总体积增大；白色的无水 CuSO₄ 粉末溶解在水中后溶液变成蓝色。这些现象说明溶解不是简单的混合过程，有的还伴随了一定程度的化学变化，但又与通常的化学变化不完全相同。溶解过程是一种特殊的物理化学过程。

一般的溶解包括两个过程：一是溶质分子或者离子的分散，即溶质粒子(分子或离子)在溶剂分子的作用下克服相互间的作用力，向溶剂中分散的过程，这一过程需要吸收热量以克服溶质粒子之间的相互吸引力，是物理变化过程；二是溶质粒子与溶剂分子作用形成溶剂化分子或溶剂化离子的过程，也叫**溶剂化(solvation)**作用，通常是放热的化学过程。若水为溶剂，该溶剂化作用就称为**水合作用(hydration)**。溶解过程中，分散和溶剂化同时存在，溶解过程中能量、体积和颜色的变化，都受分散和溶剂化作用的影响。尽管有的溶解过程会伴随有化学变化，但通常溶质是单一的物质，有特定的组成、结构和摩尔质量等。

二、溶解度和相似相溶

溶液是混合物，溶质和溶剂的相对含量可以在一定范围内变化。在 293.15K 时，100g 水中最多能溶解 34.4g KCl 固体，继续加入 KCl，会出现固体 KCl 和溶液共存的现象。此时溶液中的 K⁺、Cl⁻的含量和固体 KCl 的量均不再改变，但是微观来看，固体 KCl 仍不断溶解，溶液中的 K⁺和 Cl⁻也不断再结合而析出结晶，溶液中存在溶解-结晶的动态平衡，这种与溶质固体共存的溶液被称为**饱和溶液(saturated solution)**。一定温度和压力下，溶质在一定量溶剂中形成饱和溶液时，被溶解溶质的量称为该溶质的**溶解度(solubility)**。

固体溶质的溶解度几乎不受压力的影响，但受温度影响明显。绝大多数固体物质的溶解度随温度的升高而增大，如 NaNO₃、CaCl₂；但也有少数固体溶解度随温度升高而减小，如 Ce₂(SO₄)₃；有的物质如 NaCl 的溶解度随温度升高改变很小。液体溶质的溶解度通常随温度的升高而增大，温度升高时，液体的分子间距明显增大，溶剂和溶质分子容易互溶。气体溶质的溶解度随温度升高而减少；压力对气体物质溶解度的影响很大，当气体压力增加时，气体进入

液体的机会也增加,所以,考虑气体的溶解度时,必须注明溶液的温度和气体压力。

目前,尚没有完整阐明物质溶解度大小规律的理论。但大量的实验事实表明,溶解过程具有相似相溶(like dissolve like)规律,即溶质分子与溶剂分子的结构及分子间力的类型和大小越相近,溶解过程越容易。例如, H_2O 和 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之间互溶性较好;但 H_2O 和 C_6H_6 或 CCl_4 之间几乎不互溶。药物合成和中草药有效成分的提取,常利用相似相溶规律选择适当的溶剂,以提高产率或提取率。

溶解度是反映物质溶解性的重要参数,也是影响药物生物利用度的重要因素之一。《中华人民共和国药典》(简称药典)中对药品的溶解度有别于通常化学上的表示方法,见表 1-1。

表 1-1 药典中关于溶解度的描述方法*

溶解性	解释
极易溶解	指溶质 1g(ml)能在溶剂不到 1ml 中溶解
易溶	指溶质 1g(ml)能在溶剂 1~不到 10ml 中溶解
溶解	指溶质 1g(ml)能在溶剂 10~不到 30ml 中溶解
略溶	指溶质 1g(ml)能在溶剂 30~不到 100ml 中溶解
微溶	指溶质 1g(ml)能在溶剂 100~不到 1000ml 中溶解
极微溶解	指溶质 1g(ml)能在溶剂 1000~不到 10 000ml 中溶解
几乎不溶/不溶	指溶质 1g(ml)在溶剂 10 000 ml 中不能完全溶解

注: *参考《中华人民共和国药典》2015 年版。

药典对上述溶解度的检测方法也有规定:称取研成细粉的供试品,或量取液体供试品,置于($25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$)的一定容量溶剂中,每隔 5min 强力振摇 30s,观察 30min 内的溶解情况,如没有目视可见的溶质颗粒或液滴时,即视为完全溶解(除非另有规定)。

第二节 溶液的浓度

溶液中各组分的比例发生变化时,溶液性质也会发生改变。例如, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在 H_2O 中的比例为 70%~75%时,才有杀菌消毒功能;稀 H_2SO_4 没有氧化性,浓 H_2SO_4 却有强氧化性。显然,溶质的含量会影响溶液的性质或者效能。对于饱和溶液,溶质的含量用溶解度表示;非饱和溶液溶质的含量以浓度表示,溶液中所含溶质的多少就是溶液的浓度(concentration)。

一、溶液浓度表示方法

(一) 质量摩尔浓度

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

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

按照国际单位制(international system of units, SI), b_B 的单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(二) 摩尔分数

摩尔分数(mole fraction, x_B)定义为溶质 B 的物质的量 n_B 与溶液中总物质的量 $\sum n_i$ 之比:

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i} \quad (1-2)$$

摩尔分数是量纲为一的量。对于溶剂 A 和溶质 B 组成的二组分溶液, 溶剂的摩尔分数 x_A 和溶质的摩尔分数 x_B 之和等于 1。

(三) 质量分数

质量分数(mass fraction, ω_B)定义为溶质 B 的质量 m_B 除以溶液的总质量 m :

$$\omega_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-3)$$

ω_B 也是量纲为一的量。对极稀溶液或在痕量元素分析中常用 ppm(10^{-6})或 ppb(10^{-9})表示。如药典规定, 药品中 C_6H_6 的残留量不超过 2ppm, 临床上用的 0.9% 的生理盐水就是 NaCl 溶液的质量分数。

(四) 质量浓度

质量浓度(mass concentration, ρ_B)定义为溶质 B 的质量 m_B 除以溶液的体积 V :

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-4)$$

ρ_B 的 SI 单位为 $kg \cdot m^{-3}$, 常用单位为 $g \cdot L^{-1}$ 或 $mg \cdot L^{-1}$ 。

(五) 物质的量浓度

物质的量浓度(molarity, c_B)定义为溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶液体积 V :

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

c_B 的 SI 单位为 $mol \cdot m^{-3}$ 或 $mol \cdot L^{-1}$, 医药学中常用单位: $mol \cdot L^{-1}$ 和 $mmol \cdot L^{-1}$ 等。

关于物质的量浓度, 应该注意以下几点:

(1) 必须指明物质 B 的基本单元, 它可以是分子、离子、原子或它们的特定组合, 如 $c(H_2SO_4) = 1 mol \cdot L^{-1}$, $c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 2 mol \cdot L^{-1}$, $c(Mg^{2+}) = 2 mmol \cdot L^{-1}$ 。

(2) 因物质的量浓度会随着温度的变化而略有改变, 故常用质量摩尔浓度 b_B ($mol \cdot kg^{-1}$)。对于稀薄溶液, 认为 $c_B \approx b_B$ 。

(3) 世界卫生组织(World Health Organization, WHO)建议: 对于已知相对分子质量的物质, 在人体液内的含量应当用物质的量浓度 c_B 表示, 对于相对分子质量未知的物质, 则用其质量浓度 ρ_B 表示。

实验室常用酸碱溶液的浓度见表 1-2。

表 1-2 实验室常用的酸碱溶液的浓度

溶液	浓盐酸	浓硫酸	浓硝酸	磷酸	冰醋酸	浓氨水
$c/(mol \cdot L^{-1})$	12.1	18.0	15.9	14.8	17.45	14.53
$\omega/\%$	37.2	96	70.4	85.5	99.8	56.6
$d/(g \cdot ml^{-1})(20^\circ C)$	1.19	1.84	1.42	1.70	1.05	0.90

二、溶液浓度之间的换算

如果一些常用量的单位规定如下, 即 A 表示溶剂, B 表示溶质; n 表示物质的量, 单位为

mol; V 表示溶液的体积, 单位为 L; m 表示质量, 单位为 g; M 表示摩尔质量, 单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; d 表示溶液密度, 单位为 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, ρ_B 和 c_B 的单位分别是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。那么, 几个常用浓度之间的换算关系式见表 1-3。

表 1-3 浓度之间的换算关系

浓度的表示方法	换算关系			
	ρ_B	c_B	ω_B	b_B
质量摩尔浓度 b_B	$\frac{1000\rho_B}{(1000d - \rho_B)M_B}$	$\frac{1000c_B}{1000d - c_B M_B}$	$\frac{1000\omega_B}{(1 - \omega_B)M_B}$	—
质量分数 ω_B	$\frac{\rho_B}{1000d}$	$\frac{c_B M_B}{1000d}$	—	$\frac{b_B M_B}{1000 + b_B M_B}$
质量浓度 ρ_B	—	$c_B \cdot M_B$	$1000\omega_B \cdot d$	$\frac{1000db_B M_B}{1000 + b_B M_B}$
物质的量浓度 c_B	$\frac{\rho_B}{M_B}$	—	$\frac{1000d\omega_B}{M_B}$	$\frac{1000db_B}{1000 + b_B M_B}$

第三节 稀薄溶液的依数性

溶液的性质既不同于溶质, 又不同于溶剂。通常溶液性质可分为两类: 一类是由溶质的本性决定的, 如溶液颜色、导电性、密度、酸碱性等; 另一类性质则与溶质本性无关, 只与溶液中溶质的粒子数量有关, 如稀薄溶液蒸气压下降、凝固点降低、沸点升高和渗透压等, 这些性质称为溶液的依数性质(colligative properties)。难挥发非电解质稀薄溶液的依数性比较简明, 故本节主要讨论他们的依数性。

一、溶液蒸气压下降

(一) 蒸气压

某温度下, 将溶剂置于一个密闭的容器中, 由于分子的热运动, 溶剂分子一方面克服分子间作用力逸出液体表面形成蒸气, 此过程称为蒸发(evaporation); 另一方面, 气态溶剂分子也因热运动到液面而重新凝结, 该过程称为凝聚(condensation)。一定时间后, 溶剂分子的蒸发和凝聚达到了动态平衡, 此时, 密闭容器中气相已饱和的溶剂在该温度下产生的压力, 称为饱和蒸气压, 简称为蒸气压(vapor pressure), 以符号 p 表示, 其单位为 Pa 或 kPa。

一定温度下, 溶剂的蒸气压是常数, 与溶剂的量无关, 表 1-4 是 H_2O 在不同温度下的蒸气压。蒸发是吸热过程, 蒸气压随着温度的升高而增大。

表 1-4 水在不同温度下的蒸气压

T/K	p/kPa	T/K	p/kPa	T/K	p/kPa
273	0.61	313	7.38	353	47.34
283	1.23	323	12.33	373	101.3
293	2.43	333	19.92	393	198.6
303	4.18	343	31.16	413	361.4

蒸气压还与溶剂的本性有关。同一温度下不同溶剂的蒸气压也不相同。例如, 20°C 时 H_2O 的蒸气压是 2.43kPa, 而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 蒸气压为 5.67 kPa。另外, 固体物质也有蒸气压, 但其蒸气压值通常较小。表 1-5 是不同温度下冰的蒸气压。

表 1-5 不同温度下冰的蒸气压

T/K	253	263	265	267	269	271	273
p/kPa	0.11	0.27	0.31	0.37	0.44	0.52	0.61

一般地,把蒸气压较大的物质称为易挥发物质,蒸气压小的物质称为难挥发物质。讨论稀薄溶液依数性时,忽略难挥发溶质产生的蒸气压,只考虑纯溶剂的蒸气压。

(二) 溶液蒸气压下降

大量的实验事实表明,难挥发非电解质形成溶液后,溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压,这种现象称溶液的蒸气压下降(vapor pressure lowering)。下降的原因在于,溶质分子形成溶剂化分子后,削弱了溶剂分子的热运动;同时溶液表面也被溶剂化的溶质分子占据了一部分,因此,单位时间、单位面积上溶剂分子蒸发的分子数减少,当达到蒸发凝聚平衡时,蒸气中溶剂分子数目相比纯溶剂时的分子数目要少。所以,溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。溶液蒸气压下降也是溶液某些其他性质相比纯溶剂发生变化的重要原因。

1881年,法国物理学家 F. M. Raoult 对难挥发非电解质稀薄溶液的蒸气压和其凝固点进行的大量相关实验。研究表明,在一定温度下,难挥发非电解质稀薄溶液的蒸气压,等于溶剂的蒸气压与溶剂的摩尔分数之积。

$$p = p^0 x_A \quad (1-6)$$

式中, p 为某温度下稀薄溶液的蒸气压; p^0 为该温度下纯溶剂 A 的蒸气压; x_A 为溶剂的摩尔分数,由于 $x_A < 1$, 所以 $p < p^0$ 。

对仅含有一种溶质 B 的稀薄溶液,若 B 的摩尔分数为 x_B , 则有 $x_A + x_B = 1$, 即

$$p = p^0 x_A = p^0 (1 - x_B) = p^0 - p^0 x_B$$

$$p^0 - p = p^0 x_B \quad (1-7)$$

等式(1-7)左边为溶液的蒸气压下降值,记为 Δp , 即

$$\Delta p = p^0 x_B \quad (1-8)$$

式(1-8)表明,某温度下,难挥发非电解质稀薄溶液的蒸气压下降值,与溶质的摩尔分数成正比,而与溶质的本性无关,该结论称为 Raoult 定律。对稀薄溶液来说, $n_A \gg n_B$,

$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$, 当溶剂为 1000g, 溶剂的摩尔质量为 M_A ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 溶质 B 的质量摩尔浓度为 b_B ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 又推导出

$$x_B \approx \frac{n_B}{n_A} = b_B \frac{M_A}{1000}$$

$$\Delta p = p^0 x_B = p^0 \frac{M_A}{1000} b_B \quad (1-9)$$

$$\Delta p = K b_B \quad (1-10)$$

式(1-9)和式(1-10)中, K 是与溶剂的饱和蒸气压 p^0 及溶剂的摩尔质量 M_A 有关的比例常数,温度一定时,对于已知的溶剂, K 是常数。所以 Raoult 定律的另一种表述为:在某一温度下,难挥发非电解质稀薄溶液的蒸气压下降值,与溶质的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。

例 1-1 计算 298.15K 时含有 50.0g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)与 300g 水的蔗糖溶液的蒸气压。已知 298.15K 时水的蒸气压为 3.168kPa。

解 A 为溶剂水, B 为溶质蔗糖, 则

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{50.0 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{50.0 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{300 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 0.00869$$

$$\Delta p = p^0 x_B = 3.168 \text{ kPa} \times 0.00869 = 0.0275 \text{ kPa}$$

蔗糖水溶液的蒸气压为 $p = p^0 - \Delta p = 3.168 \text{ kPa} - 0.0275 \text{ kPa} = 3.140 \text{ kPa}$

二、溶液沸点升高

(一) 沸点

随着温度的升高,溶剂的蒸气压逐渐增大,当溶剂的蒸气压与外界压力相等时,溶剂沸腾气化,此时的温度称为溶剂的沸点(boiling point, b.p.)。沸腾时,溶剂内部产生大量气泡逸出,液体内气泡的压力,即液体蒸气压等于外界压力。因此,沸点是溶剂的蒸气压等于外界压力时的温度。

一定外压下,溶剂的沸点是恒定的。外界压力等于 101.3kPa 时的沸点通常简称沸点,用 T_b^0 表示。没有特殊指明压力条件的沸点,均指该压力下的沸点。

在化工生产、制药行业或实验室研究中,常利用液体溶剂沸点随着外界压力而改变这一性质,采取减压以降低蒸发温度的原理进行蒸馏或浓缩,以防止热不稳定物质被破坏。抗疟特效药青蒿素就是由于分子结构中有特殊的过氧基,对热敏感,故需用低沸点溶剂提取,再经过减压浓缩,才能以较高的提取率获得青蒿素。医学上的高压蒸气灭菌法,利用高压消毒器来提高水蒸气的温度,从而缩短灭菌时间,并提高对热稳定的医药器械、敷料等的消毒灭菌效果。

(二) 溶液沸点升高

溶液的沸点 T_b 比溶剂沸点 T_b^0 高,如图 1-1 所示。例如,水在 101.3kPa 时的沸点为 373.15K,当形成难挥发非电解质溶液后,该溶液在 373.15K 时并不沸腾,需要继续加热升高至一定温度后才能沸腾。因溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压,故溶液的浓度越大,蒸气压降低的程度越大,沸点也就越高。这种难挥发非电解质稀薄溶液的沸点总是高于液体溶剂沸点的现象,称为溶液的沸点升高(boiling point elevation)。

由于稀薄溶液的沸点升高是由其蒸气压下降引起的,所以定量关系也符合 Raoult 定律,即

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K_b b_B \quad (1-11)$$

式中, ΔT_b 是溶液的沸点升高值; T_b 和 T_b^0 分别是溶液和纯溶剂的沸点; b_B 为溶液的质量摩尔浓度; K_b 是与溶剂本性有关的溶剂摩尔沸点升高常数,单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表 1-6 是常见溶剂的沸点和沸点升高常数 K_b 。

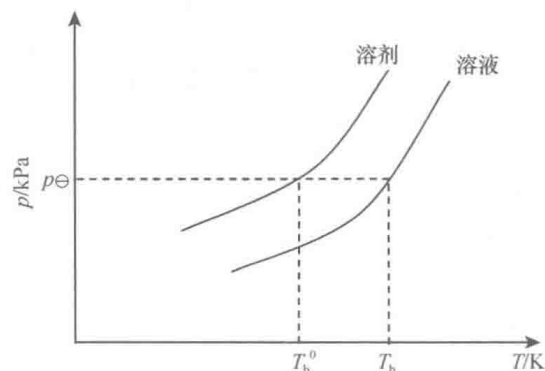


图 1-1 溶液沸点升高

表 1-6 几种常见溶剂的沸点和沸点升高常数 K_b

溶剂	乙醚	氯仿	四氯化碳	乙醇	苯	水	乙酸
沸点/K	307.85	334.35	349.85	351.55	353.15	373.15	391.15
$K_b/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	2.02	3.63	5.03	1.22	2.53	0.512	2.93