



高等医药院校自编教材

GAODENG YIYAO
YUANXIAO ZIBIAN JIAOCAI

(修订本)

基础化学

主编 丁绪亮

上海科学技术出版社

高等医药院校自编教材

基 础 化 学

(修 订 本)

(供医学、儿科、口腔、卫生专业用)

主 编 丁绪亮(南 京 医 学 院)

副 主 编 杨秀岑(华 西 医 科 大 学)

虞光明(天 津 医 学 院)

编写成员(以姓氏笔划为序)

吕余庆(重 庆 医 科 大 学)

沈佩弟(湖 北 医 学 院)

李丽英(同 济 医 科 大 学)

李 毅(广 西 医 学 院)

沙肃铨(上海第二医科大学)

赵复中(南 京 医 学 院)

路生满(中 国 医 科 大 学)

上 海 科 学 技 术 出 版 社

高等医药院校自编教材

基础化学

主编 丁绪亮

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 常熟市兴隆印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 18.5 插页 1 字数 429,000

1988年6月第1版 1988年6月第1次印刷

印数: 1—17,700

ISBN 7-5323-0631-3/O·63

统一书号: 13119·1535 定价: 4.65 元

前 言

近几年来,不少医学院校为了改进教学,加强学生自学能力的培养,增加学生的自学时间和增设选修课,将原《基础化学》理论课时数由原教学大纲规定的 75 学时减少到 60 学时左右。这样,就急需一本贯彻少而精原则,并与大多数院校学时数相适应的教材。1980 年初,由南京医学院和华西医科大学、同济医科大学、重庆医科大学、上海第二医科大学、中国医科大学、天津医学院、湖北医学院、广西医学院一起曾编写了《基础化学》(试用本),供 86 级和 87 级使用,并在 1986 年全国医用化学教学经验交流会上交流。

1987 年 3 月,编写组在南京开会,为了适应上述形势,决定将《基础化学》(试用本)修订出版。

本书是在《基础化学》(试用本)使用一年后,广泛征求各使用单位意见的基础上修订而成的。修订时,力求做到重点突出、简明易懂、便于自学,使本书成为广大师生所欢迎的教材。

为便于教学,本书在不影响系统性的前提下,对各章节的先后顺序及内容安排作了一些调整。原滴定分析一章中的酸碱滴定单独列为一章,氧化还原滴定及螯合滴定则分别并入电极电位和电动势以及配位化合物两章中,目的是突出重点及便于与实验配合。按由易到难的原则,将溶液、电解质溶液及缓冲溶液三章排在前面,较难学的结构部分集中排在后面。比色分析法改为比色法及分光光度法,重点放在可见分光光度法。胶体化学概论改为胶体溶液,定性介绍溶胶及大分子化合物溶液的一般概念。为了反映学科的发展,个别章节增加了一点原大纲没有的内容。

在中英名词对照表中,增加了国际音标,以利学生阅读。

全书采用法定计量单位。考虑到学术上的一些理论问题尚未得到圆满解决,本书对当量的公式和概念暂时未作更动,一俟国际上有合适的理论,再行更改,目前仅作为新老更替中的过渡。

本书参考讲课时数为 60 学时。因各院校教学时数不尽一致,书中将部分内容排为小字,供各院校教师取舍,亦可作学生自学材料。

全书由丁绪亮、杨秀岑、虞光明、赵复中统稿。

湖南医学院、哈尔滨医科大学、首都医学院、吉林医学院、张家口医学院、锦州医学院、上海科技大学以及南京医学院等院校代表,参加了教材修订会议,对本书的修订提出了很多极为宝贵的意见,在此谨表谢意。

限于编者水平,不当之处,敬希读者批评指正。

编 者

1987 年 7 月于南京

目 录

1. 溶液	1
1.1 溶液的组成量度	1
1.1.1 物质的量及其单位——摩尔	1
1.1.2 常用的溶液组成量度表示法	2
1.1.3 溶液的组成量度的计算	3
1.2 溶解度	6
1.2.1 固体在水中的溶解度	6
1.2.2 气体在水中的溶解度	6
1.2.3 分配定律	9
1.3 稀溶液通性	10
1.3.1 溶液的蒸气压下降	10
1.3.2 溶液的沸点升高与凝固点降低	12
1.3.3 溶液的渗透压	14
1.3.4 稀溶液定律	16
1.4 渗透压在医学上的意义	17
1.4.1 等渗、低渗和高渗	17
1.4.2 毫渗透摩尔浓度(毫渗量·升 ⁻¹)	17
1.4.3 晶体渗透压和胶体渗透压	19
小结	19
习题	20
2. 电解质溶液	22
2.1 弱电解质溶液和强电解质溶液	22
2.1.1 弱电解质溶液中的离解平衡	22
2.1.2 强电解质溶液理论	23
2.1.3 离子的活度和活度系数	24
2.2 酸碱质子理论	27
2.2.1 酸碱质子理论的建立	27
2.2.2 共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 的关系	28
2.2.3 酸碱的强度	30
2.2.4 拉平效应和区分效应	30
2.3 水溶液中的质子转移平衡及有关计算	31
2.3.1 水的质子自递作用和溶液的 pH	31
2.3.2 酸碱在水溶液中的质子转移平衡	32
2.4 酸碱的电子理论	41
2.5 微电解质的沉淀平衡	41
2.5.1 溶度积	41

2.5.2 影响微溶电解质溶解度的因素	43
2.5.3 沉淀的生成和溶解	43
小结	46
习题	46
3. 缓冲溶液	49
3.1 缓冲溶液、缓冲溶液的组成和缓冲机理	49
3.2 计算缓冲溶液近似 pH 值的亨德森方程式	50
3.3 缓冲容量与缓冲范围	53
3.4 缓冲溶液的配制	58
3.5 应用于人体中体液酸碱平衡的亨德森方程式	61
3.6 标准缓冲溶液	62
小结	63
习题	64
4. 酸碱滴定分析	65
4.1 概述	65
4.2 酸碱指示剂	66
4.3 滴定曲线与指示剂的选择	68
4.3.1 强碱强酸的滴定	68
4.3.2 强碱滴定弱酸	71
4.3.3 强酸滴定弱碱	73
4.3.4 多元酸的滴定	73
4.3.5 水解盐的滴定	74
4.4 标准溶液	75
4.4.1 标准溶液组成量度的表示方法	75
4.4.2 标准溶液的配制	76
4.4.3 标准溶液的标定	77
4.5 酸碱滴定法的应用示例	77
4.5.1 食醋中总酸度的测定	77
4.5.2 小苏打片中 NaHCO_3 含量的测定	78
4.5.3 碳酸钠和碳酸氢钠混合物的含量测定	78
4.6 误差与数据处理	79
4.6.1 准确度与精密度	79
4.6.2 误差来源	80
4.6.3 有效数字	80
小结	81
习题	82
5. 化学反应热效应和自由能	84
5.1 几个常用术语	84

5.1.1 体系和环境	84
5.1.2 状态与状态函数	84
5.1.3 过程与途径	85
5.1.4 热和功	85
5.2 化学反应中的能量守恒和焓	86
5.3 化学反应的热效应	88
5.3.1 热化学方程式	89
5.3.2 赫斯定律	89
5.3.3 热效应的计算	90
5.4 化学反应自发性与自由能	93
5.4.1 自发过程的特征	93
5.4.2 可逆过程与最大功	93
5.4.3 不可逆过程中的熵变	95
5.4.4 化学反应中的自由能变化	97
5.4.5 化学反应的等温方程式	101
小结	104
习题	105
6. 化学反应速度	107
6.1 化学反应速度	107
6.1.1 均匀系反应和非均匀系反应	107
6.1.2 化学反应速度的表示法	108
6.2 化学反应速度的基本理论	109
6.2.1 有效碰撞理论	109
6.2.2 过渡状态理论	110
6.3 影响化学反应速度的因素	111
6.3.1 浓度对化学反应速度的影响	111
6.3.2 温度对化学反应速度的影响	118
6.3.3 催化剂对化学反应速度的影响	120
小结	124
习题	125
7. 电极电位和电动势	127
7.1 原电池	127
7.1.1 原电池与氧化还原反应	127
7.1.2 电极组成式和电池组成式	128
7.1.3 电极分类	128
7.2 电极电位和电池电动势	130
7.2.1 电极电位的产生和电动势	130
7.2.2 电极电位和标准电极电位	131
7.2.3 电池电动势与氧化还原反应的自由能	131
7.2.4 电极电位的能斯特方程式	133
7.3 电极电位和电池电动势的应用	134

7.3.1 判断氧化还原反应方向, 计算电池电动势	134
7.3.2 判断氧化还原反应的限度, 计算反应的平衡常数	136
7.3.3 电位法测定溶液的 pH 值	138
7.4 氧化还原滴定法	141
7.4.1 氧化还原滴定法概述	141
7.4.2 高锰酸钾法	142
7.4.3 碘量法	144
小结	147
习题	148
8. 原子结构	150
8.1 原子中电子运动状态的近代概念	150
8.1.1 微观粒子的波粒二象性	150
8.1.2 氢原子的原子轨道和电子云	152
8.2 多电子原子结构和周期表	159
8.2.1 原子核外电子的排布	160
8.2.2 原子核外电子的排布和周期表	164
8.3 元素性质的周期性和原子结构的关系	165
8.3.1 原子半径	165
8.3.2 元素的电负性	167
8.3.3 元素的氧化数	167
8.4 生命元素	168
小结	169
习题	170
9. 化学键与分子结构	172
9.1 离子键和离子晶体	172
9.1.1 离子键	172
9.1.2 离子晶体	173
9.1.3 晶格能	175
9.2 共价键和共价化合物	176
9.2.1 现代价键理论	176
9.2.2 共价键的类型	178
9.3 共价键的一些参数	179
9.3.1 键能	179
9.3.2 键长	180
9.3.3 键角	180
9.3.4 键的极性	181
9.4 杂化轨道理论	182
9.5 价电子对互斥理论简介	185
9.6 分子轨道理论	187
9.7 原子晶体和分子晶体	192

9.8 分子间的作用力和氢键	193
9.8.1 分子的极性	193
9.8.2 分子间的作用力	194
小结	198
习题	199
10. 配位化合物	201
10.1 配位化合物的基本概念	201
10.1.1 配位化合物的定义	201
10.1.2 配位化合物的组成、命名和分类	202
10.2 配位化合物的化学键理论	203
10.2.1 配位化合物的价键理论	204
10.2.2 配位化合物的晶体场理论	205
10.3 配位平衡	211
10.3.1 配离子的形成与离解	211
10.3.2 配位平衡的移动	212
10.3.3 稳定常数的应用	213
10.4 螯合物	214
10.4.1 螯合物与螯合剂	214
10.4.2 螯合物的特性	215
10.5 配位化合物的应用	216
10.5.1 一般应用	216
10.5.2 螯合滴定法	217
小结	222
习题	223
11. 比色法及分光光度法	225
11.1 概述	225
11.2 基本原理	226
11.3 比色法及可见分光光度法	229
11.3.1 光电比色法	229
11.3.2 可见分光光度法	230
11.4 提高灵敏度和准确度的方法	232
11.4.1 显色剂的选择	232
11.4.2 测定条件的选择	233
11.4.3 萃取分光光度法	235
11.4.4 胶束增溶分光光度法	235
11.5 比色分析的误差及应用示例	236
11.5.1 比色分析的误差	236
11.5.2 应用示例	237

小结	238
习题	238
12. 胶体溶液	240
12.1 界面现象与乳浊液	240
12.1.1 表面能	240
12.1.2 液体界面上的吸附	241
12.1.3 乳浊液	243
12.1.4 胶束	244
12.2 溶胶	245
12.2.1 溶胶的基本特征	245
12.2.2 溶胶的光学性质	245
12.2.3 溶胶的动力学性质	246
12.2.4 溶胶的电学性质	247
12.2.5 溶胶的稳定因素	251
12.2.6 溶胶的聚沉	251
12.3 大分子化合物溶液	252
12.3.1 大分子化合物溶液的渗透压	253
12.3.2 董南平衡	254
12.3.3 蛋白质的两性电离和等电点	256
12.3.4 蛋白质的盐析	256
12.3.5 大分子化合物溶液对溶胶稳定性的影响	257
12.4 凝胶	257
小结	258
习题	259
附录 1 国际单位制(SI)及一些常用的物理常数	261
(1) SI 的基本单位	261
(2) 国际单位制(SI)词冠	261
(3) 常用的物理常数	261
(4) 单位换算	261
附录 2 一些物质的基本热力学数据	262
(1) 一些物质的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵的数据	262
(2) 一些有机化合物的标准燃烧热	262
附录 3 溶液的比重和质量百分比	263
(1) 强酸的比重和质量百分比(20°C)	263
(2) 常用碱溶液的比重和质量百分比(20°C)	264
(3) 酒精溶液的比重和质量百分比(20°C)	264
附录 4 平衡常数	265
(1) 水的离子积常数	265
(2) 弱电解质在水中的电离常数	265

(3) 微溶化合物的溶度积(K_{sp})	266
(4) 金属配合物的稳定常数表	267
附录 5 标准电极电位表(25°C)	269
附录 6 原子核外电子分层、分组排布表	270
附录 7 国际原子量表	272
附录 8 常用分子量表	274
附录 9 四位对数表	275
英汉名词对照	277

1 溶 液

人体的生命过程与溶液有密切的关系,血液、淋巴液、组织间液等都是溶液。体内一系列的新陈代谢都须在溶液中进行,如食物的消化和吸收、营养物质的输送以及废物的排泄等,都离不开溶液。

溶液是物质以分子、原子或离子状态分散在另一种物质中所形成的均匀而稳定的体系。通常所说的溶液是指液态溶液。水是最常用、最重要的溶剂。一般不指明溶剂的溶液都是指水溶液。其他液体如乙醇、冰醋酸等作溶剂形成的溶液,称为非水溶液,如碘的酒精溶液。

溶液的性质常常与溶质和溶剂的相对含量即溶液的组成量度有关。

1.1 溶液的组成量度

溶液的组成量度旧称溶液的浓度。从1983年7月1日开始贯彻实施国家法定计量单位以后,单独使用“浓度”一词已有它特定的含义,它不能再作为一般的概念使用,应改称为溶液的组成量度。

法定计量单位对溶液的组成量度表示方法还作了一些新的规定。本书将主要使用法定计量单位,但也暂时保留了少数有待进一步明确的原有概念,如当量的概念。

1.1.1 物质的量及其单位——摩尔

在介绍溶液的组成量度的各种表示方法之前,有必要先介绍一个重要的、也是化学上常用的基本物理量及其单位,即物质的量及其单位——摩尔。物质的量 n (amount of substance)是国际单位制(SI)规定的,以摩尔(mole)作为计量单位(符号为mol)以表示原子、分子、离子、电子或其他粒子,或这些粒子的特定组合数量的物理量。SI规定:“一摩尔任何物质所含有的基本单元(elementary entity)数与 $0.012\text{ kg }^{12}\text{C}$ 的原子数相等。”我们已知, $0.012\text{ kg }^{12}\text{C}$ 中含有的原子数为阿佛加德罗常数 N_A (Avogadro constant)约为 $6.023 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ 。也就是说,一摩尔任何物质均含有 N_A 个基本单元。上述定义中的“基本单元”就是指各种微观粒子,如原子、分子、离子、电子或其他粒子、或指这些粒子的特定组合。因此在说明物质的量时必须同时指明基本单元是什么,就是指出粒子的符号、物质的化学式或由它们表示的特定组合,如 H 、 H_2 、 e 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 、 $\frac{1}{2}\text{N}$ 等。例如我们不能说“1 mol 氮”,因为“氮”未指明基本单元。我们可以说 1 mol N_2 ,或 1 mol N 。指明基本单元这一点很重要,不但在表明物质的量 n 时必需,表示它的导出量时也必需。下面将会见到。

最后,要指出,“物质的量”是一个整体名词,其定义已如上述,决不可把它与“物质的质量”互相混淆,它们是不同的相互独立的量。

1.1.2 常用的溶液组成量度表示法

溶液的组成量度,表示在一定量溶液或溶剂中所含溶质的量。根据不同的需要,可用不同的表示方法。下面介绍一些常用的表示方法。

1. 物质的量浓度 某溶质 B 的物质的量浓度(amount of substance concentration)或简称 B 的浓度,用符号 c_B 或 $[B]$ 表示。它的定义是

$$c_B = n_B / V$$

式中 n_B 是溶质 B 的物质的量, V 是溶液的体积,单位用 m^3 ,但也可用 $dm^3(L)$,本书一般采用 L 。显然,说明 c_B 时,也应同时指明基本单元。例如 H_2SO_4 的浓度 $c(H_2SO_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,又如 $c(\frac{1}{2} H_2SO_4) = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (相当于 $0.2 N H_2SO_4$),再如 c_{H^+} 或 $[H^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 等。

读者要注意,今后说溶质 B 的浓度就是专指 B 的物质的量浓度。

物质的量浓度在一部分情况下相当于旧称摩尔浓度(M),法定计量单位中已将摩尔浓度的名称及符号废除,本书也不再使用。

2. 摩尔分数(物质的量分数) 溶液中某一组分的物质的量除以溶液中各组份的物质的量的总和,称为该组分的摩尔分数(mole fraction, 符号为 x)。如果溶液由 A 和 B 两种组分组成,则其物质的量分别为 n_A 和 n_B ,其摩尔分数可表示为:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

且

$$x_A + x_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

3. 质量摩尔浓度 溶液中某溶质的物质的量除以溶剂的质量,称为该溶质的质量摩尔浓度(molality),单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,符号为 m_B 。

$$m_B = \frac{n_B}{W}$$

式中 W 为该溶剂的质量。

4. 离子毫当量浓度 医学上表示人的体液中各种离子的含量,常用离子毫当量浓度(ionic millinormality),它是指 $1 L$ 溶液中所含离子的毫克当量数,符号为 $\text{mEq} \cdot L^{-1}$ 。

离子的克当量是指某种离子能与 1 mol 带一个单位电荷(正或负)的离子相结合的质量。离子克当量的计算公式为

$$\text{离子的克当量} = \frac{\text{离子的摩尔质量}}{\text{该离子的电荷数}}$$

现将 KCl 和 $CaCl_2$ 及其离子的摩尔质量、克当量及毫克当量列表如下:

量的名称	氯化钾			氯化钙		
	KCl	K^+	Cl^-	$CaCl_2$	Ca^{2+}	Cl^-
摩尔质量 $M/g \cdot \text{mol}^{-1}$	74.5	39	35.5	111	40	35.5
克当量 Eq/g	$\frac{74.5}{1} = 74.5$	$\frac{39}{1} = 39$	$\frac{35.5}{1} = 35.5$	$\frac{111}{2} = 55.5$	$\frac{40}{2} = 20$	$\frac{35.5}{1} = 35.5$
毫克当量 mEq/mg	74.5	39	35.5	55.5	20	35.5

从表中可以看出: 物质的克当量和毫克当量, 单位不同, 数值相等。

通过 KCl 和 CaCl_2 等的克当量或毫克当量, 可以计算它们及其正离子和负离子的克当量数和毫克当量数。结果如下:

量的名称	氯化钾			氯化钙		
	KCl	K^+	Cl^-	CaCl_2	Ca^{2+}	Cl^-
质量 m/g <i>mg</i>	7.45	3.9	3.55	11.1	4.0	7.1
克当量数	$\frac{7.45}{74.5} = 0.1$	$\frac{3.9}{39} = 0.1$	$\frac{3.55}{35.5} = 0.1$	$\frac{11.1}{55.5} = 0.2$	$\frac{4.0}{20} = 0.2$	$\frac{7.1}{35.5} = 0.2$
毫克当量数	100	100	100	200	200	200

由计算结果可以看出: 在强电解质溶液中, 正离子的毫克当量数等于负离子的毫克当量数, 也等于该电解质的毫克当量数。因此, 用毫当量浓度表示体液中各种离子的含量时, 正离子的总毫当量浓度必然等于负离子的总毫当量浓度。

正常人血浆中各种离子的平均含量, 可用离子毫当量浓度表示, 还可用于离子的毫克百分含量表示。后者为 100 ml 溶液中含有某离子的毫克数, 符号为 $\text{mg}\%$ 。结果见表 1-1。

表 1-1 正常人血浆中各种离子的平均含量

离子	含 量		离子	含 量	
	毫克百分含量 $\text{mg}\%$	毫当量浓度 $\text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$		毫克百分含量 $\text{mg}\%$	毫当量浓度 $\text{mEq} \cdot \text{L}^{-1}$
正离子			负离子		
Na^+	326	142	Cl^-	365.7	103
K^+	19.5	5	HCO_3^-	164.7	27
Ca^{2+}	10	5	SO_4^{2-} (以 S 计)	1.6	1
Mg^{2+}	2.6	3	HPO_4^{2-}	9.6	2
			有机酸	21.0	6
			蛋白	6500	16
正离子总量	359.1	155	负离子总量	7062.6	155

由表 1-1 可见, 以毫克百分含量表示时, 负离子总含量约为正离子总含量的 20 倍; 而用离子毫当量表示时, 则二者总含量相等。说明血浆中全部正离子带有的正电荷总数刚好等于全部负离子所带有的负电荷总数, 因此血浆呈电中性。又如血浆中 Na^+ 为 $142 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl^- 为 $103 \text{ mEq} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明血浆中 Na^+ 比 Cl^- 多, 与实际情况相符; 若以毫克百分含量表示, Na^+ 为 $326 \text{ mg}\%$, Cl^- 为 $365.7 \text{ mg}\%$, 此数值易引起 Cl^- 比 Na^+ 多的错觉, 所以用离子毫当量浓度表示各种离子的浓度比用毫克百分含量更为合理。

5. 其他常用的表示方法 溶液的组成量度的其他常用的表示方法见表 1-2。

1.1.3 溶液的组成量度的计算

1. 溶液的配制 配制某物质的具一定组成量度的溶液, 可由某纯物质加入溶剂, 或将其浓溶液稀释, 也可用其不同组成量度的溶液相混合。无论用哪种方法, 都应遵循一条原则, 即“配制前后溶质的量不变”。

主要公式有:

表 1-2 溶液的组成量度的其他常用表示法

量的名称	符号	定 义	表示式
质量百分比	% (g/g)	100 g 溶液中所含某溶质的克数	$\% = \frac{\text{某溶质的量}}{\text{溶液的总量}} \times 100\%$
质量体积百分比	% (g/ml)	100 ml 溶液中所含某溶质的克数	
体积百分比	% (ml/ml)	100 ml 溶液中所含某溶质的毫升数	
当量浓度 (为非许可用单位, 见前言)	N	1 L 溶液中所含某溶质的克当量数	$N = \frac{n_E}{V}$
比例浓度	1→x	某固体物质 1 g 或某液体溶质 1 ml 加溶剂配成 x ml 的溶液	
	ppm	一百万份质量的溶液中所含某溶质的质量份数	$\text{ppm} = \frac{\text{某溶质的质量}}{\text{溶液的质量}} \times 10^6$
	ppb	十亿份质量的溶液中所含某溶质的质量份数	$\text{ppb} = \frac{\text{某溶质的质量}}{\text{溶液的质量}} \times 10^9$

$$\frac{m}{E} \times 1000 = NV \quad (1-1)$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (1-2)$$

式中 m 为溶质的质量, E 为它的克当量; N 为溶液的当量浓度, V 为它的体积; C_1 、 C_2 为溶液稀释前后的组成量度, V_1 、 V_2 为稀释前后的体积。

例 1 配制 0.1 N Na_2CO_3 溶液 500 ml, 应称取 Na_2CO_3 多少克?

解 设称取 Na_2CO_3 的克数为 m , 则

溶解前 Na_2CO_3 的毫克当量数为

$$\frac{m}{E} \times 1000 = \frac{m}{\frac{106}{2}} \times 1000$$

溶解后 Na_2CO_3 的毫克当量数为

$$NV = 0.1 \times 500$$

根据溶解前后溶质的量不变的原则, 应用 (1-1) 式, 得

$$\frac{m}{\frac{106}{2}} \times 1000 = 0.1 \times 500$$

$$m = 2.65 (\text{g})$$

例 2 现有 95% (ml/ml) 的乙醇, 若需 1 L 75% (ml/ml) 的消毒酒精, 应如何配制?

解 设所需 95% (ml/ml) 乙醇为 V ml, 则

稀释前溶质的体积为 95% · V ml

稀释后溶质的体积为 75% · 1000 ml

根据稀释前后溶液中溶质的量不变的原则, 应用 (1-2) 式, 得:

$$95\% \cdot V = 75\% \times 1000$$

$$V = 789.5 (\text{ml})$$

配制方法是: 准确量取 95% (ml/ml) 乙醇 789.5 ml, 加水稀释至 1000 ml, 即可制得 75% (ml/ml) 的消毒酒精。

例 3 欲用 50% (g/ml) 和 5% (g/ml) 两种葡萄糖溶液相混合, 配制 10% (g/ml) 葡萄

糖溶液 500 ml, 问需上述两种溶液各多少毫升?

解 设量取 50% (g/ml) 葡萄糖溶液的毫升数为 V , 则量取 5% (g/ml) 葡萄糖溶液的毫升数为 $500 - V$ 。混合前两溶液中葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 的质量分别为 $50\% \cdot V$ 及 $5\% (500 - V)$, 混合后溶液中葡萄糖的质量为 $10\% \times 500$ 。

根据混合前后溶质的量不变的原则, 则有:

$$50\% \cdot V + 5\% (500 - V) = 10\% \times 500$$

$$V = 55.6 (\text{ml})$$

故所需 50% 葡萄糖溶液的体积为 55.6 ml, 5% 葡萄糖溶液的体积为 $500 - 55.6 = 444.4 (\text{ml})$

2. 溶液组成量度的换算 溶液的组成量度间的换算, 如果涉及“质量”与“体积”间的变换时, 必须通过溶液的密度才行。

例 4 400 g H_2O 中加入 95% (g/g) H_2SO_4 100 g, 测得该混合液的密度为 1.13 g/ml。试计算此溶液的 % (g/g)、% (g/ml)、 N 、 $c(H_2SO_4)$ 、 $m(H_2SO_4)$ 及 $x(H_2SO_4)$ 。

解 % (g/g):

$$\frac{100 \times 95\%}{500} \times 100\% = 19\% (\text{g/g})$$

% (g/ml):

$$\frac{100 \times 95\%}{500} \times 100\% = 21.5\% (\text{g/ml})$$

N :

$$\frac{95/49}{500/1.13} \times 1000 = 4.38 (N)$$

$c(H_2SO_4)$:

$$c(H_2SO_4) = \frac{n(H_2SO_4)}{V}$$

因

$$n(H_2SO_4) = \frac{m}{M} = \frac{95}{98} = 0.97 (\text{mol})$$

$$V = \frac{400 + 100}{1.13} = 442.5 (\text{ml}) = 0.4425 (\text{L})$$

$$\therefore c(H_2SO_4) = \frac{0.97}{0.4425} = 2.19 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$m(H_2SO_4)$:

$$m(H_2SO_4) = \frac{n(H_2SO_4)}{W(H_2O)}$$

因 100 g 的 95% (g/g) H_2SO_4 中有 5 g H_2O , 故 $W(H_2O) = (400 + 5) \text{g}$

$$\therefore m(H_2SO_4) = \frac{0.97}{\frac{400 + 5}{1000}} = 2.4 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$x(H_2SO_4)$:

$$x(H_2SO_4) = \frac{n(H_2SO_4)}{n(H_2SO_4) + n(H_2O)} = \frac{0.97}{0.97 + \frac{405}{18}} = 0.041$$

例 5 某正常人血清中 Na^+ 的含量为 326 mg%, 求其毫当量浓度。

解 Na^+ 的毫克当量为 23 (mg)

Na^+ 的毫当量浓度为

$$\frac{326/23}{100} \times 1000 = 141.7 (\text{mEq} \cdot \text{L}^{-1})$$

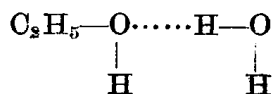
1.2 溶解度

一定条件(温度、压力)下,溶质在一定量溶剂中形成饱和溶液(Saturated solution)时所溶解该溶质的量,称为该溶质的溶解度(solubility)。

物质溶解度的大小,主要决定于溶质和溶剂的本性以及外界的温度和压力。然而至今尚无完整的理论说明溶解度和物质本性之间的普遍规律,目前只能按“相似相溶”这个经验规则,定性地解释物质的溶解度与物质本性间的关系。

所谓“相似相溶”中的“相似”是指溶质和溶剂的结构相似或极性相似,因而分子间作用力的类型和大小也相似。例如甲醇(CH_3OH),乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)都含有羟基($-\text{OH}$),与水(H_2O)的结构相似,它们能以任意比例互溶;同理,苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)能溶于水,而苯(C_6H_6)则不溶于水。酸、碱、盐等极性较强的无机化合物,易溶于极性强的水而难溶于非极性或弱极性的有机溶剂(如苯、乙醚、四氯化碳等),如 NaCl 不溶于苯而易溶于水;萘(C_{10}H_8)不溶于水但能溶于汽油;碘在水中的溶解度很小,但却溶于四氯化碳。

此外,溶质与溶剂之间如能形成氢键,则溶解度将会增加。例如乙醇与水的互溶,除“相似相溶”外,另一个更重要的因素就是形成了氢键。



1.2.1 固体在水中的溶解度

一定温度下,当固体物质在水中的溶解与结晶处于动态平衡时,溶液中多余的溶质似乎不再溶解,溶液的组成量度也不再发生变化,这时的溶液称为饱和溶液。如果溶液的组成量度比该温度下饱和溶液的小,这种溶液称为不饱和溶液;若比该温度下饱和溶液的大,且又无溶质析出的溶液,称为过饱和溶液。过饱和溶液是一个不稳定体系,如果在其中加入溶质的微小晶体或用玻棒摩擦器壁,则过量的溶质将立即从溶液中析出而成为饱和溶液。

固体物质的溶解度,通常指在一定温度下,100 g 溶剂形成饱和溶液时,所溶解溶质的克数。也可以用饱和溶液的其他组成量度表示。由于固体物质的溶解多为吸热过程,因此溶解度一般随温度升高而增大。人们常利用溶解度与温度的关系,分离提纯含有杂质的物质,这种操作称为重结晶。

压力对固体物质的溶解度影响不大,一般可以忽略不计。

1.2.2 气体在水中的溶解度

一定温度下,在密闭容器中,溶解在液体中的气体分子和液面上的气体分子达到平衡时,气体在液体中的含量即为气体的溶解度。通常用 1L 水中所能溶解气体的标准升数表示。

气体的溶解度既与气体和溶剂的本性有关,也受温度和气体分压的影响。压力或分压