

高等教育系列教材(药学类专业)

化学原理与化学分析

(上册)

汤启昭 主编

科学出版社

书 名：化学原理与化学分析（上册）

作 者：汤启昭

出 版 社：科学出版社

出版日期：2004年1月

ISBN：7-03-014247-0/G64

定 价：39.00元

前 言

“化学原理与化学分析”是高等职业技术学院“药学”、“药物制剂”、“中药学和药品营销”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(或 85 学时),打 * 的内容可选择使用。

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”两章紧密联系,将“分子结构与光谱分析基础”合成一章,使理论与应用结合得更加紧密。

(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共性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”和“化学动力学”放在后半部分讨论,主要考虑与学生的数、理、化基础相适应,以利于教学的实施。

(4) 增加“混合物的分离与提纯”一章,将多组分、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、分析过程一体化,有利于本课程和专业课程的应用。

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

3. 教材编写时,应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(包含该章学习要求、学习方法或预习思考题),每章结束增加小结,另配有习题集和多媒体学习指导软件。

4. 为使课堂教学与实验课教学紧密配合,教材与实验内容同步考虑,使进度匹配,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。

本教材是在近几年高职教学实践基础上编写的,在实践过程中,一直得到学院许多老师、领导的大力支持和热情帮助,使教材得以及时完成,作者在此深表谢意。教材中部分内容吸取了其他优秀教材的精华,这些内容都是经过无数教师修订过的。因此,对上述作者和出版者一并表示谢意。

高等职业技术教育在我国尚属新生事物,教学改革又是一项长期、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作了一些变革和尝试,书中不成熟之处,还有待于在教学实践中进一步完善,欢迎各位同行和广大读者不吝批评指正。

中国药科大学 汤启昭

2003 年 9 月

目 录

绪 论	(1)
第一节 化学的研究对象	(1)
第二节 化学在医药科学中的作用	(3)
第三节 化学的研究方法	(4)
第一章 溶 液	(6)
引 言	(6)
第一节 分散系	(7)
第二节 溶解度	(8)
第三节 溶液的浓度	(11)
第四节 浓度的有关计算	(13)
第五节 电解质在水溶液中的存在状态	(14)
第六节 稀溶液的依数性	(18)
第二章 化学平衡	(28)
引 言	(28)
第一节 化学反应的限度	(28)
第二节 化学反应的平衡常数	(29)
第三节 影响化学平衡的因素	(33)
第三章 酸碱质子平衡与酸碱滴定	(39)
引 言	(39)
第一节 酸碱质子理论	(40)
第二节 水溶液中的质子转移平衡	(43)
第三节 缓冲溶液	(54)
第四节 酸碱指示剂	(57)
第五节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(61)
* 第六节 非水溶液中的质子转移平衡	(72)
第七节 滴定分析概论	(82)
第四章 沉淀平衡与沉淀滴定	(93)
引 言	(93)
第一节 沉淀溶解平衡	(93)
第二节 沉淀滴定法	(103)
第五章 原子结构与原子光谱	(111)
引 言	(111)

第一节	原子核外电子运动状态·····	(112)
	复习思考题·····	(118)
第二节	原子核外电子排布与元素周期律·····	(118)
第三节	原子结构与元素性质的关系·····	(125)
* 第四节	元素的焰色反应和原子光谱·····	(129)
第六章	分子结构与分子光谱基础 ·····	(134)
	引 言·····	(134)
第一节	共价键理论·····	(135)
第二节	分子间作用力和氢键·····	(148)
* 第三节	离子极化·····	(154)
第四节	可见分光光度法·····	(157)
附 表	·····	(170)

绪 论

第一节 化学的研究对象

通过中学化学课程的学习,我们已经知道,化学是研究物质的组成、结构、性质及其化学变化规律的学科。随着生产的发展和科学技术的进步,给化学学科提出越来越多的新课题,促进了化学的不断发展。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,它将化学与数学、物理学、计算机学及生物学紧密结合在一起,有关化学的课程在原来的无机化学、分析化学、物理化学、有机化学之外又衍生了许多交叉学科,如生物无机化学、配位化学、量子化学、结构化学、计算化学、固体化学等等。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。

在药学研究中总是涉及形形色色的物质和化学反应(有体外的和体内的),必须用化学的理论和方法去做具体的研究。作为药学类专业前期的化学课程,其研究对象是在分子、原子或离子的层次上讨论无机物质的组成、结构、性质及物质间的相互反应以及反应时的外界条件和反应过程中的能量变化。具体涉及以下几方面的问题:

一、化学的反应的方向和限度

在一定条件下,当一种或几种物质聚集在一起时,它们是否可能按预定方向进行反应?如果能够进行,那么反应进行到什么程度,也就是说反应达到平衡的位置在哪里?这就是反应的方向和限度问题。为解决这一问题,除要研究外界条件对反应方向和平衡位置的影响外,还需要研究反应过程中能量的变化等。这个问题属于化学热力学的范畴。它是化学的一个重要组成部分。

二、化学反应的速率问题

在化学热力学中没有考虑时间的因素和反应所经历的具体步骤(即反应历程),所以不能解决反应的速率问题。一个由热力学判断为可能进行的反应,如何实现热力学对反应所预言的平衡状态,即反应是以什么样的速率进行的,这是必须关心的问题。为了增产,人们希望药物合成反应能以较快的速率进行;为了防止药物的变质,人们希望药物的分解(降价)速率越慢越好;为了发挥药物的疗效,人们企求药物在体内的反应以适当的速率进行。所以研究外界条件对反应速率的影响以及进一步了解反应机理等也是化学的另一个重要组成部分,称为化学动力学。

三、物质的性质、生物活性与物质结构之间的关系

结构是指一种化合物是由哪些分子用什么方式形成的；每种分子是由那些原子用什么方式形成的。

性质包括物理性质和化学性质；生物活性是指来自体外的某种物质与生物体相互作用时，生物体的局部或整体的应答。

一切化学物质的生物活性都是由性质决定，而一切性质则由结构决定。通过物质结构的讨论，可以比较深刻地从微观角度了解物质的性质，并可加深认识化学热力学和化学动力学中的许多基本问题。这些问题的研究，构成了化学的又一重要组成部分，称物质结构。

四、表面现象与胶体的特殊性质

当物质高度分散成多相体系时，体系中相界面大大增大，表面性质的作用就变得非常突出，如忽略表面现象就无法认识体系的本质。

当物质高度分散成 $100\text{nm} \sim 1\text{nm}$ 的粒子时，显示出一系列特殊性质。它既不同于一般的宏观粒子，也不同于分子或离子。这类分散体系被称为胶体。物质分散成胶体粒子时，具有巨大的表面和表面能，溶胶的许多性质都与以上特性密切相关。表面现象和胶体与医药的关系相当密切；因为人体本身就是胶体分散系，无论血液、皮肤、肌肉、软骨、毛发等都属于胶体，人体内的许多生化过程都与胶体性质有关。在药物生产和研究中，无论是混悬剂、乳剂、气雾剂的生产，药物的合成、提取、精制，还是微囊剂、薄膜剂、缓释剂等新剂型的研制中都存在着许多涉及表面现象和胶体的问题。因此，它们是药学工作者必备的知识。

五、无机物质的化学鉴定与含量测定

在实际工作中，当合成或提取获得某物质后，首先需要确定物质的定性组成，鉴定物质由哪些元素、离子、基团或化合物组成，然后选择适当的定量分析方法对样品进行含量分析。分析方法如按分析原理分类，可分为化学分析和仪器分析。化学分析是以物质的化学反应为基础的分析方法；根据试样与试剂进行化学反应的现象和特征鉴定物质的化学组成或利用试样中被测组分与试剂定量进行化学反应来测定该组分的相对含量。化学分析所用仪器简单、结果准确，应用范围广。缺点是对极微量成份的检出往往不够灵敏，而且测定时要破坏样品的化学组成，不能作连续测定。

仪器分析是根据物质的某种物理性质（如电学，光学等）与组分的关系，不经化学反应直接进行定性或定量测定或根据被测物质在化学变化中的某种物理性质与组分之间的关系进行定性或定量分析。仪器分析的优点是灵敏、快速、准确，且可对体系进行连续监测。本课程主要讨论化学分析法原理，对仪器分析仅作简要介绍；如电位分析法，光学分析法等。

综上所述，化学是讨论物质性质与化学变化的具有普遍性的一般规律。它为进一步学习有机化学、药物化学、生物化学、药剂学、药物分析等课程提供了有用的必不可少的理论基础和实验基础。

第二节 化学在医药科学中的作用

医药科学是生命科学的一部分,药物是一种特殊的物质,它是作用于人体以治病、防病为目的。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是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。

化学是从分子层次研究药物作用的重要手段,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。许多新药就是这样创造出来的。

2. 用化学分离和提取的方法从动植物以至人体组织、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,称为半合成。

3. 用化学分析或仪器分析的方法测定药物的组成和结构或测定某种植物药材里含有什么有效成分。按药典规定对药物进行定性、定量测定,对药物进行严格的质量控制。

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理、条件以及在体内的调节和控制,最终用化学的理论、知识和概念解释药物作用和药理过程。

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药物,患者经常因胃蠕动和胃酸刺激溃疡表面而疼痛,经测定发现溃疡面的 pH 值稍高于正常胃粘膜的 pH。在体外对胃液中铋离子—柠檬酸—氯离子体系的化学分析得知 pH2.5~3.5 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,通常制成 pH 为 10 的柠檬酸铋胶体颗粒保存。

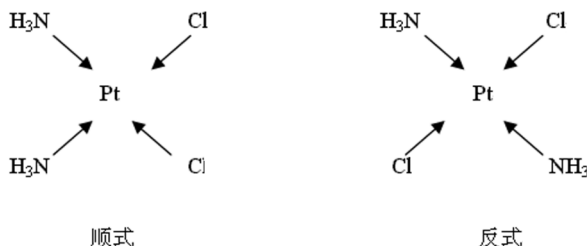
2. 为什么补铁药物常采用葡萄糖酸铁(II),乳酸铁(II),柠檬酸铁(II)等?

铁是人体必需的元素,一般正常的人约含 4.2~6.1 克铁。经结构分析证明 Fe 在体内主要是与血红蛋白和肌红蛋白相结合。 $\text{Fe}(\text{II})$ 的配位数是 6,即可与 6 个其它原子形成化学键,其中五个配位位置被蛋白质分子中的 N 占有,剩下一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 $\text{Fe}(\text{II})$ 结合但不氧化 $\text{Fe}(\text{II})$ 。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。

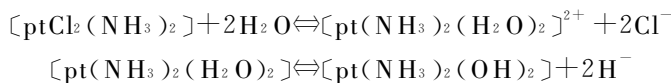
当口服二价铁盐药物治疗缺铁性贫血症时,药物要经过口腔(pH=7.4),胃(pH=1.6),最后部分地在十二指肠(pH=6~6.5)与空肠(pH=6.5~7)中被吸收,在这样的生理条件下,铁离子的水解、聚合、沉淀是不可避免的。为了防止铁盐的水解、聚合与沉淀,含铁药物常以稳定的金属配合物形式给药,同时为了提高铁的吸收,配合物的稳定性要适中(配合物稳定常数在 $10^3 \sim 10^5$ 范围),而且所选用的配体能与铁在小肠酸度下生成电中性配合物为好,这样有利于透过肠壁被吸收。另外考虑药物的溶解性和代谢产物的无毒性等因素,所以常采用葡萄糖酸亚铁、乳酸亚铁、柠檬酸亚铁等作为补铁药物。

3. 为什么顺式二氯二氨合铂(II)有抗癌作用,而反式则没有?

经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二种异构体;顺式和反式。



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^- 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,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引起交联。造成 DNA 的重要损伤,抑制癌细胞的繁殖。而反式由于二个 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仍在继续进行。

从以上列举的几个例子可以看出,化学在生命科学的研究中有着十分重要的作用。当然这类例子还有很多,读者可在学习过程中自己寻找。

第三节 化学的研究方法

一、实验方法

化学是实验科学。在研究某类药物时,首先要用实验方法合成或分离、提取它们,当获得产品以后要用实验方法确定它们的组成、结构和含量,测定它们的物理性质和化学性质,确定它们的疗效和毒性,有时还需进一步用实验方法探索它们为什么有这种疗效和毒性,以启发人们利用药物构效关系来创造理想的药物。

实验工作包括合成与提取、组成与结构的测定、纯度与含量的测定,各种反应性质与理化参数的测定、反应条件的研究、反应速率及稳定性的研究、反应机理的研究等。由于药物在临床应用之前不能用人体作为实验对象的特殊性,故有许多情况必须依赖在实验室里做实验来解决。例如:

1. 模拟实验 如要研究某药物在胃液中的存在状态与胃液中各因素的关系时,不可能把

药吞入胃,再抽出胃液来分析。可以按胃液的组成,配成模拟胃液,并改变要研究的某一因素(如改变 pH 值),把待测的药物放置其中,研究它的变化和存在状态。

2. 加速实验 要测定药品的保存期或有效期,不需要放置几个月甚至几年,可以在较高温度下做加速实验,测定它们的变化速率,然后再推算到室温下的有效期。

3. 组成和结构测定 对在实验室里制备出来的化学物质要进行组成和结构测定;对生产用的原料、生产过程中的中间产物以及最后产品都要做必要的分析,对自然界以及人体内存在的各种各样化学物质和材料也都需要做组成分析和结构分析。还有许多药理或毒理实验结果也是通过组成分析(如降糖药用血液中和尿液中还原糖浓度为评价指标)得到的。

在实验工作中,正确的实验设计、合理的选择仪器、准确的操作和仔细观察现象、取得数据、采用适当的数学处理方法,加上合理地运用已有的概念和理论,才能得出符合实际的结论。

二、理论方法

虽然化学研究都是以实验为基础,但实验结果是表面现象,还需通过理论处理,才能说明变化规律和变化发生的原因。

理论处理可以有不同的途径:

1. 对实验数据进行数学处理,得到经验方程。例如蒸气压下降与浓度的关系,反应速率与温度的关系等方程都是由早期化学家总结出来的。

2. 对实验结果进行理论分析,以探索事物的本质。例如以物质的光谱、磁性、衍射等实验为依据,提出原子、分子构造的假设,来说明现象产生的原因。根据假设作逻辑推理,可进一步预测新的现象和规律。一个成功的假设能使许多看起来互不相关的事实联系起来,则这种假设就成为理论。

3. 对实际反应体系作理论模拟。例如配合计算机可以模拟一种金属盐进入血液后,它以什么形式存在,它对血液中原有的各种必需金属有什么影响。

4. 对实际体系作理想化研究。例如现实的气体中,分子都有相互作用,情况复杂,不好处理,如把它看成是理想气体,忽略分子间的作用力,就导出了理想气体状态方程式($PV = nRT$)。故这个关系只对理想气体或无限稀薄的气体有效。

在化学研究中,除了上述一般理论处理方法之外,还有一些特殊的研究方法。它们是热力学方法、统计力学、量子理论和化学动力学的方法。热力学方法是宏观的方法,只需知道研究体系的初始和终了状态,不必详细了解体系的微观结构,它是通过外部状态的变化推知体系内部性质的改变,从而得到化学变化的普遍规律。热力学方法对研究一切宏观过程都能适用,是科学研究的普遍方法之一。但热力学方法不能解释现象的本质、变化的速率和反应机理,也无法说明物质的宏观性质与微观性质之间的关系。统计力学和量子理论的方法是微观的方法。统计力学的研究对象也是大量粒子的集合体,用统计方法求出宏观性质和微观性质的联系,对物质的宏观性质给以更深刻的说明。这些方法各有区别及优缺点,它们在解决问题时可相互补充。化学动力学方法主要是研究化学反应的速率和反应机理,跟踪分子反应的细节。

第一章 溶 液

引 言

溶液在工农业生产、科学试验及人类的生活中都具有十分重要的意义。例如在药物生产中,有许多合成和分离过程是在溶液中进行的;药物的纯度及含量测定大多利用溶液中的化学反应实现的;药物的吸收和体内代谢过程,大多也是在溶液状态下完成的。因此,学习溶液的有关知识,掌握溶液的浓度及其计算是非常必要的。本章在中学化学基础上,对溶液的一般概念、溶液的浓度等内容作必要的复习提高。顺便提及的是,水是最重要、最常用的溶剂,一般不指明溶剂的溶液都是指水溶液。

溶液可分为电解质溶液和非电解质溶液,非电解质溶液相对比较简单,它的稀溶液具有某些共同性质,称为“依数性”。电解质溶液常偏离依数性定律,这些问题本章将适当予以介绍。

学习要求:

1. 熟悉溶液浓度的表示方法;掌握物质的量浓度、质量分数浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数浓度的计算和相互换算。掌握溶液的稀释原则。

2. 熟悉稀溶液的依数性;掌握溶液的沸点升高、溶液的凝固点下降、溶液的渗透压在医药上的应用,了解其实际意义。

3. 了解强电解质溶液的特点。

学习方法:

本章内容是学习以后章节的预备知识,其中有些内容是对中学已有知识必要的重复与扩展,因此易于掌握。对稀溶液的依数性,要弄清楚溶液蒸汽压下降的原因,懂得溶液的沸点上升和凝固点下降的根本原因是溶液的蒸汽压下降。在此基础上,了解溶液这些性质的实际意义。对强电解质溶液的特点可作一般了解。

预习思考题:

1. 几种浓度的含义、表示式及单位各是什么?

2. 两类浓度表示法之间的换算需要什么条件?

3. 强电解质溶液有哪些基本特点?

4. 何谓稀溶液的依数性?为什么溶液的沸点上升和凝固点下降的根本原因是溶液的蒸汽压下降?

5. 下列符号各代表什么意义: p^* 、 ΔT_b 、 K_b 、 ΔT_f 、 K_f

6. 依数性在医药上有哪些应用?

第一节 分散系

为了便于研究有关溶液的性质,先介绍一下分散系的概念。

物质粉碎的过程可称为分散,物质被粉碎的程度可称为分散度。物质的分散度愈大,则被分散成的粒子直径愈小,当物质被分解成单个分子或离子时,其分散度最大。

把一种或几种物质以微粒的形式分散在另一种物质里,所得的体系,叫做分散系。其中分散成微粒的物质叫做分散相或分散质,容纳分散相的物质叫做分散介质。例如,将少量的盐或泥土放进水中,它们就成为微粒分散在水中而形成一种分散系。其中盐或泥土是分散质或分散相,而水是分散介质。

分散质的微粒大小不同,可引起分散系性质上的差异。可根据分散质粒子的大小,将分散系分成下列三大类。

一、粗分散系

分散粒子较大,致使分散系呈现浑浊,粒子与分散介质间有明显的界面存在,有的分散相粒子肉眼可辨。放置一段时间,分散质粒子即可从体系中分离出来,泥土分散在水中所形成的分散系就属于这一类。其分散相为固体微粒的粗分散系叫做悬浊液,分散相为液体微粒的粗分散系叫做乳浊液。

二、分子分散系

如分散质是分子或离子,则分散系表现为均匀的单相体系,它无论放置多久,在密闭容器中分散质都不会从分散系中分离出来,这种均匀的、稳定的分散系,就叫做真溶液或简称溶液。

三、胶体分散系

如分散质粒子大小介于上述两种体系之间,则这种分散系叫做胶体,或胶态体系。

表 1-1 列出三种分散系的情况。

表 1-1 分散系的分类

	分散系		
	粗分散系	胶体分散系	分子分散系
粒子大小	>100nm	100~1nm	<1nm
某些性质	透不过滤纸,多相	能透过滤纸,多相或单相	能透过滤纸,单相
实 例	悬浮体,如红血球 (7500nm)	胶体,如金溶液 (1~100nm)	真溶液,常见的溶液 (0.1~1nm)

溶液可以是固态的(如合金)、液态的(如汽水)或气态的(如空气)。通常所谓溶液,是指液态溶液。组成溶液的分散相亦称溶质,组成溶液的分散介质亦称溶剂。故溶液都是由溶质和溶剂两部分组分的。其实,溶质和溶剂的划分没有绝对的界限,仅具相对的意义。例如,溶质和溶剂均为液体时,一般把量多的叫溶剂,量少的叫溶质;但亦不完全如此,75%的消毒酒精,

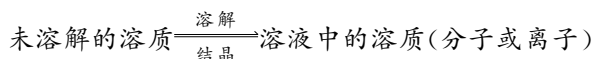
虽然酒精的量多于水,人们仍视酒精为溶质,把水看作溶剂,这是习惯问题。若溶液由固体与液体,或由液体与气体组成时,则把固体或气体视为溶质,液体视为溶剂。水是最常用的溶剂,如没有特殊指明,通常说溶液即指水溶液,而且是指真溶液而言。

第二节 溶解度

一、溶解过程

当把固体物质放在水中或其它溶剂中时,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机率增加,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象不再溶解,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,往往有热效应发生,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,例如 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,例如 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,就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,既不是溶质与溶剂的机械混合,也不是定量的化合,而是一个物理化学过程。

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。

溶解度一般以一定温度下每 100 克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 36 克,意即在 100 克水中最多能溶解 NaCl 36 克。

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

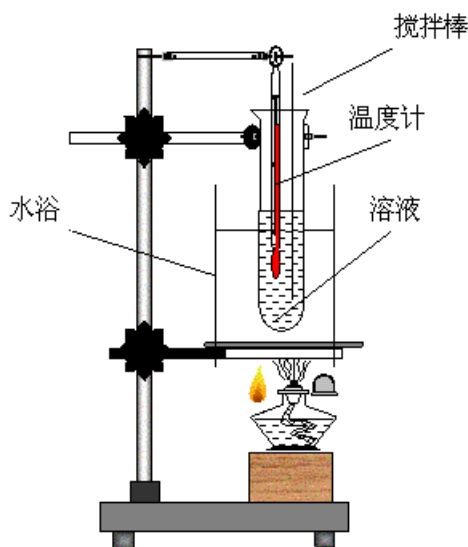
溶液。反之,如果溶液浓度超过了饱和溶液浓度时,这种溶液叫做过饱和溶液。但过饱和溶液是一个不稳定的体系,当加入溶质的小晶体(作为晶种)或用玻棒摩擦容器的器壁,都可使过饱和溶液析出过量的溶质,变成该温度下的饱和溶液。

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,某物质在100克水中能溶解10克以上的叫做易溶物质;溶解度在1~10克之间的叫做可溶物质;溶解度不到0.01克的叫做难溶物质。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、温度与溶解度的关系

影响溶解度大小,除了溶质和溶剂的本性以外,温度是很重要的外界因素。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”。最后一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1-2)。



溶解度测定

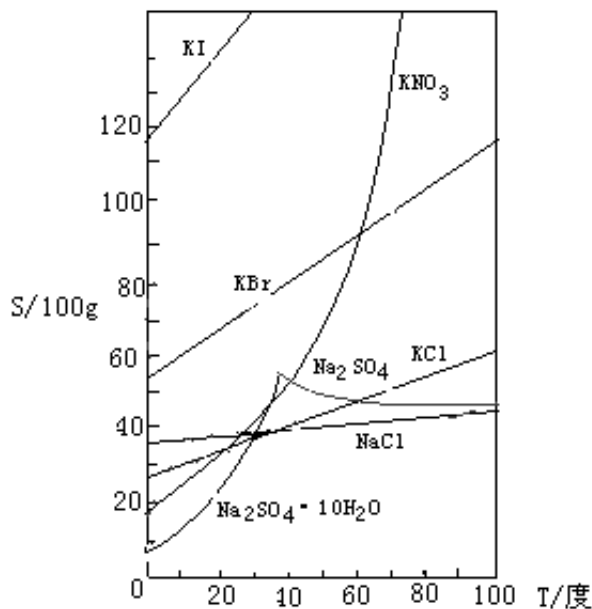


图 1-1 某些物质的溶解度曲线

表 1-2 某些气体在不同温度下的溶解度(ml/ml)

温度	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	HCl	NH ₃
273K	0.0215	0.0235	0.0489	1.713	507	1176
293K	0.0182	0.0155	0.0310	0.878	442	702
298K	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,常被利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,而在每一次溶解度和结晶以后,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。

首先应该考察此两种物质在不同温度下的溶解度。

从表 1-3 的数据可见,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。

表 1-3 氯化钠和硝酸钾的溶解度/克/100 克水

物质	温度 K/T					
	273	293	313	333	353	373
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

第三节 溶液的浓度

溶液的浓度是指一定量溶液(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)、摩尔(mol)等不同单位表示,溶液的数量也可用 kg、mol、l(升)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。溶液的浓度表示方法是多种多样的,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)或摩尔(mol),如质量分数、摩尔分数、质量摩尔浓度等;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、“物质的量”浓度等。现将几种常用的浓度表示方法作简单介绍。

(一) 质量分数和体积分数

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

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

例如:100 克硫酸溶液中含有 98 克 H₂SO₄,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})

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

例如:1g 溶液中含有 $2.5\mu\text{gFe}^{3+}$ 离子,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

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$$

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

$$\varphi_{\text{酒精}} = \frac{3}{3+1} = 0.75(75\%)$$

用质量分数和体积分数表示浓度,配制方法简单,使用方便,是常用的方法。

(二)比例浓度

将固体溶质 1g 或液体溶质 1cm^3 配成 $X\text{cm}^3$ 溶液,这种浓度表示方法称为比例浓度。用符号 1:X 表示。

例如 1:1000 的高锰酸钾溶液是指将 1g 高锰酸钾加水溶解成 1000cm^3 的溶液。

这种表示方法极为简单,这样的溶液也最容易配制,因此是药物调剂中常用的一种浓度表示法。

(三)摩尔分数

混合物中物质 B 的物质的量与混合物的总物质的量之比,称为该物质 B 的摩尔分数。以符号 X_B 表示,即

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

例如 n_B 为物质 B 的物质的量, $n_{\text{总}}$ 为混合物中各物质的物质的量之和。混合物中各物质的摩尔分数之和等于 1,即

$$\sum X = 1$$

例如市售浓硫酸的浓度为 98%,其中 H_2SO_4 和 H_2O 的摩尔分数分别为

解: H_2SO_4 的 $n = 98\text{g}/98\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; H_2O 的 $n = 2\text{g}/18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98\text{g}/98\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{98\text{g}/98\text{g}\text{mol}^{-1} + 2\text{g}/18\text{g}\text{mol}^{-1}} = 0.9$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\text{g}/18\text{g}\text{mol}^{-1}}{98\text{g}/98\text{g}\text{mol}^{-1} + 2\text{g}/18\text{g}\text{mol}^{-1}} = 0.1$$

由于用摩尔比表示有关物质之间量的关系比较简便,所以用摩尔分数来表示溶液的浓度可以和化学反应直接联系起来。同时这种浓度表示方法也常用到稀溶液性质的研究上。

(四)“物质的量”浓度

“物质的量”浓度简称浓度,其定义为:溶液中溶质 B 的物质的量(mol)除以溶液的体积(m^3 或 dm^3),称为溶质 B 的“物质的量”浓度,用符号 c_B 表示,即:

$$c_B = n_B / V = \text{溶质 B 的物质的量(mol)} / \text{溶液的体积(dm}^3)$$