

第一章 化学基本概念

§ 1.1 化学与医学

化学是研究物质的组成、结构、性质及其所发生变化的科学。随着化学学科的发展,它所涉及的内容越来越广泛,经典的化学已划分为若干分支,主要有:

无机化学——研究单质及除碳的长链化合物以外的所有元素化合物的组成、结构、性质和所发生的变化;

有机化学——研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质和所发生的变化;

分析化学——确定物质的化学组分和测定各组分的含量;

物理化学——应用物理学的原理和方法,研究物质的物理变化和化学变化的基本规律。

因化学在各方面的广泛应用和学科之间的相互渗透,又出现了许多门类的边缘学科和应用学科,例如生物化学、分子生物学和分子医学、环境化学等。

化学与医学的关系相当密切。在 16 世纪初,欧洲化学家就致力于研制医治疾病的化学药物,从而推动了医学和化学的同步发展。青霉素等抗生素的发明曾挽救了无数人的生命。在近代和现代,化学更成为医学的重要基础学科之一,人体内的生理现象和病理现象与体内代谢作用密切相关,而这些代谢作用又与体内的化学变化相关。从有机化学和生理学发展起来的生物化学,现已发展到试图用化学的原理和方法研究生物体各组织的组成、亚细胞结构、功能物质代谢和能量变化等生命活动,从而在此基础上发展起来一门新兴学科——分子生物学,使人们对生命的了解更深入到了分子水平,为人类抵抗遗传性疾病及恶性肿瘤等目前尚无法治愈的疾病提供了可能性。作为医科大学的基础课,化学课担负着为医学基础课程,如生物化学、生理学、药理学、卫生学等打好基础的任务。若从事军事医学工作,学习防原子、防化学和防细菌武器等军事医学知识也离不开化学基础。

现代医学进入了分子生物学时代,人类已经开始从分子、原子的水平来认识疾病的致病机理、遗传和治理措施,现代医学与化学活性物质之间的联系越来越密切。由于量子化学近似法和计算机的发展,对于核酸、蛋白质等生物体重要组成物质大分子的高度近似处理成为可能,进而使得现代医学向着量子生物学的水平发展。

扎实的化学及其他理工科基础,是从事现代生命科学研究所必需的。现代医

学的发展越来越突破传统和经典的生物学范畴,形成多学科的交叉。五年制医学本科毕业与三个月速成的医生对于常见疾病的处理也许没有明显差别,但他们对现代医学的理解和基本理论素质却存在着巨大的差异。从这个角度看,基础化学课的主要学习目的并不单纯是为后继课程作铺垫,或者说是为了学好生物化学、生理学、药理学等医学课程才学化学,而是整体知识体系的基本积累,是一种从化学的角度进行科学思维和科学研究的基本手段与方法的综合素质训练,是从中学到大学转变和适应的过程中知识、能力与素质的共同提高。在教学过程中许多内容作为理论阶段的基础知识,虽然看上去还找不到与医学的必然联系,但它们对形成生物医学研究思维方法是有可持续发展性和前瞻性的,所以我们不主张以“实用主义”的态度只“吃”医学应用化学的“快餐”。

在化学发展史上,化学工作者把所搜集的大量事实和实验现象加以整理、比较、分析和综合,找出其中的规律,用简明的词句加以概括,提出一个理论模型(或称之为假说),再经实践反复证实,或在实践中不断修正,才成为定律、学说和理论。在这个过程中,每一个新的学说都是化学发展的一座里程碑,但也并不是说这些学说已经很完美。例如,酸碱理论的发展过程就经历了1889年阿伦尼乌斯(S A Arrhenius)的电离理论,1905年富兰克林(E C Franklin)的溶剂理论,1923年布朗斯特台德(J N Bronsted)的质子理论,同年路易斯(G N Lewis)的电子理论以及20世纪60年代皮尔逊(R G Pearson)提出,由电子理论发展而来的软硬酸碱学说。因此用辩证唯物主义发展的眼光来看待这个认识不断完善的过程是很重要的。

经典化学中绝大部分结论来源于实验。在学习本课程时,要求重视实验课,通过实验确立化学的基本概念,通过经典方法的训练,正确掌握化学实验的基本操作技能及常用仪器的使用方法,进而灵活运用,培养严谨的科学态度,提高综合分析问题、解决问题的能力。

§ 1.2 量 和 单 位

化学中的计算需要一种统一的单位制,以避免繁琐的换算,明确化学反应中的定量关系。1960年国际计量会议以米·千克·秒制为基础,建立了国际单位制(SI)目前在国际上已普遍采用。

我国现行法定计量单位制(国家标准 GB 3100~3102 量和单位)包括:

- (1) SI基本单位(m, kg, s, A, K, mol, cd);
- (2) 包括 SI辅助单位在内的具有专门名称的 SI 导出单位;
- (3) 组合形式的 SI 导出单位;
- (4) SI 单位的倍数单位;
- (5) 可与 SI 单位并用的我国法定计量单位。常见的有时间(min, h, d) 质量

(t. u) 体积 (L) 能 (eV) 等。

在法定单位的基础上制定和颁布了不同专业系列量和单位的国家标准，在“物理化学和分子物理学的量和单位”(GB 3102.8—93)中，规定了化学中常用的量的名称、符号、定义。

在医学领域施行法定计量单位，对于加强医药学计量的准确性和规范化具有重要意义。为此，全国各医学学术机构和专业期刊都相继提出了采用法定计量单位的明确要求。基础化学作为医学基础课，担负着培养学生正确使用法定计量单位的任务。

1. 量

量(quantity)又称物理量(physical quantity)，是物体或现象可以定性区别并能定量测量的属性，用于定量地描述物理现象。量可分为许多类，凡是可以相互比较的量，都属于同一类量。在同一类量中，选出某一特定的量作为一个称之为单位(unit)的参考量，则在同一类量中的其他量，都可用这个单位与一个数的乘积表示，这个数称为该量的数值。

量的定义是独立的，与其单位选择无关，即任何量不能暗含单位，例如不能把物质的量称做“摩尔数”。在印刷品中，量的符号无论大小写都采用斜体字。

在表示化学中的量时，常将代表物质的符号标为量的符号的右下标，如 c_B 、 p_B 等。若代表物质的符号较复杂，则可将其放入与量的符号平齐的括号中，如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

通常在量的符号的右上角标“*”表示“纯的”，标“ $\ominus$ ”表示“标准”，如： $\phi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 为电对 H^+/H_2 的标准电极电位。

2. 量的单位

量的单位是确定量的大小的选择比较标准。例如，比较长度(l)选定的标准是米(m)，米便是长度的单位。在印刷品中，所有单位的符号一律写成正体字。

量和量的单位是两个不同的概念，它们与数值一起，共同组成对客观事物的完整描述。例如，称取某样品 4.5 克，记为 $m = 4.5 \text{ g}$ 。可见，量、单位和数值的关系为：量 = 数值 × 单位。

3. 量的方程

量的方程是几种物理量用运算符号联系起来描述客观规律的式子，例如， $pV = nRT$ ， $p_B = x_B p$ ， $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ 等。对于量的方程，要求式中各量不应暗含或含有单位，在运算时各量的量纲必须相同。

表 1 基础化学中常用的量和单位

量的名称	量的符号	单位名称	单位符号
长度	l	米	m
体积 容积	V	立方米 升 毫升	$\text{m}^3, \text{L}(\text{l}), \text{mL}$
时间	t	秒 分	s, min
物质 B 的质量	m_{B}	千克 克	kg, g
元素的相对原子质量	A_{r}	—	1
物质 B 的物质的量	n_{B}	摩尔	mol
摩尔质量	M	千克每摩尔 [尔]	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔体积	V_{m}	立方米每摩尔 [尔]	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
密度	ρ	千克每立方米	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
物质 B 的质量分数	w_{B}	—	1
物质 B 的体积分数	φ_{B}	—	1
物质 B 的质量浓度	ρ_{B}	千克每升	$\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$
物质 B 的物质的量浓度	c_{B}	摩尔 每升	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
溶质 B 的质量摩尔浓度	$m_{\text{B}}, b_{\text{B}}$	摩尔 每千克	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
溶质 B 的相对活度	a_{B}	—	1
物质 B 的活度因子	f_{B}	—	1
物质 B 的分压力	p_{B}	帕 斯卡 []	Pa
渗透压力	Π	帕 [斯卡]	Pa
摩尔热力学能 摩尔焓	$U_{\text{m}}, H_{\text{m}}$	焦耳 每摩尔 [尔]	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔吉布斯自由能	G_{m}		
摩尔熵	S_{m}	焦耳 每摩尔 [开尔文]	$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
温度	T, t	开 [尔文] 摄氏度	K, $^{\circ}\text{C}$
物质 B 的化学计量数	γ_{B}	—	1

§ 1.3 物质的量及其单位

物质的量 (amount of substance) 是法定计量单位的 7 个基本物理量之一。其定义为：在系统中的体系单元 B 的物质的量 n_{B} 正比于物质 B 所含的基本单元数 N_{B} 即

$$n_{\text{B}} = \frac{N_{\text{B}}}{N_{\text{A}}} \quad (1.1)$$

式中, N_{A} 为阿伏伽德罗常量 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

SI规定摩尔(mol)为物质的量的基本单位,其定义为:摩尔是一个系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与0.012 kg ^{12}C 的原子数目相等。

这里所提到的基本单元(elementary entity)是指作为计量的基本研究对象,在使用“物质的量”这个物理量时必须同时指明基本单元。它可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合,可以是实际存在的,也可以是根据研究需要任意假想组合而成的;可以是整数原子组合,也可以是分数、小数倍数的组合。一般应使用物质的化学式或其特定组合式表示,为避免含义不清不提倡使用文字描述。例如,我们可以分别选择 H 、 H_2 、 H_2O 、 $(1/5)\text{KMnO}_4$ 、 $(1/2)\text{SO}_4^{2-}$ 、 $(\text{H}_2 + 0.7\text{O}_2)$ 等作为基本单元。但是若说“硫酸的物质的量为1 mol”就不对了,因为硫酸的基本单元可以选为 H_2SO_4 ,也可选为 $(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

“物质的量”与物质的“质量”是两个相互独立的物理量,不能相互取代或相互等同。只是在同一基本单元中,物质的量 n_{B} 与物质的质量 m_{B} 有一定的关系,二者可用这个基本单元的摩尔质量 M 联系在一起。

另外,不应把物质的量称为“摩尔数”,因为物理量不可暗含单位,而且这种叫法与把质量称为“千克数”或把长度称为“米数”一样,在语法上是错误的。

§ 1.4 数字的科学表达

1. 有效数字的概念

在表达实验结果时,所用的数据不仅应反映测量值的大小,而且应反映测量的准确程度。有效数字就是这种既能表达数值大小,又能表明测量值准确程度的数字表示方法,它包括测得的全部准确数字和一位可疑数字。

由于只能保留一位可疑数字,这位数字通常是依据测量仪器的最小刻度而估计的,因此有效数字反映了仪器实际达到的精度。例如,滴定管读数为24.02mL,其中“24.0”是准确的,而未位的“2”是估计的,表明滴定管能精确到4位有效数字。又如,用万分之一分析天平称得某样品质量为0.1800g,不仅表明样品的具体质量,而且反映了所用分析天平能准至 $\pm 0.0001\text{g}$ 。反过来,按照数字的精度要求也可选择合适的仪器。例如,要求加入某样品20.00mL,必须使用吸量管或滴定管;加入某样品2.00mL,要求用刻度吸量管;加入某样品2.0mL,用量筒即可;而若要求加入样品2mL,则用滴管滴入大约40至50滴即可。

除“0”以外,每位“1~9”的数字均表示1位有效数字,例如,21.34为4位有效数字,5.6789为5位有效数字。“0”则分为两种情况:其一,在“1~9”数字前面的“0”只表示定位,不算作有效数字,如0.0009仅为1位有效数字,通常应按科学计数法表示为 9×10^{-4} ;其二,夹在“1~9”数字间的“0”和跟在“1~9”数字后面的“0”是有效数字,如5.00203为6位有效数字,又如用分析天平称量0.4000g样品,

0.400 0 为 4 位有效数字。

需要说明的是，某些不规范的习惯表达方式中，跟在其他数字后面的“0”仅表示定位，不算作有效数字。如一辆卡车装了 4000kg 的石头，这个 4000 就无法定其有效数字位数。严格地说，这类数字应表示为文字“四千”，而不宜写成 4000。

使用科学计数法是客观准确地表述有效数字和数量级关系的规范表达方式，如 4×10^3 (1 位)， 4.0×10^3 (2 位)， 4.00×10^3 (3 位)， 4.000×10^3 (4 位)。

在化学计量中遇到分数或倍数的换算，所乘系数的有效数字位数不受限制，例如以 L 为单位换算为 mL 所要乘的 1000。有效数字位数也不因单位的换算而改变。如前例 $0.400 0 \text{ g} = 400.0 \text{ mg}$ ，同样为 4 位有效数字。另外，一般计算时也不考虑相对原子质量等常数的有效数字位数。

化学中常见的以对数表示的 pH、pK 及 $\lg c$ 等，其有效数字的位数仅取决于小数部分的位数，因为整数部分只与该真数中的 10 的方次有关。如 $\text{pH} = 10.20$ 为两位有效数字（与表示成 $[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一致）。

2. 有效数字计算规则

(1) 修约 在整理和计算过程中舍弃多余数字时，通常采用“四舍六入五留双”的规则，即当尾数为“4”时则舍弃，尾数为“6”时则进位，当最后一位数字为“5”而后面无其他数字时，若前一位是偶数（包括 0）则舍去，前一位是奇数则进位，使整理后的最后一位为偶数。如 13.015 和 13.025 取 4 位有效数字时，结果均取 13.02。若“5”的后面还有数字，则应进位。如 13.025 000 1 取 4 位有效数字时，结果为 13.03。

对原始数据只能做一次修约。例如，欲将 2.749 5 修约为 2 位有效数字，不能先修约为 2.75 再进而修约为 2.8，而只能一次修约为 2.7。

(2) 加减运算 加减运算所得的结果应继承最大的绝对误差，和或差只能保留一位可疑数字。这样，有效数字位数的保留应按小数点后位数最少的数为准。例如 $0.536 \underline{2} + 0.001 \underline{4} + 0.25 \underline{0}$ （其中划线的数位上为可疑数字），直接运算结果为 0.787 6，因只能保留一位可疑数字，故修约为 0.79；也可先修约成 $0.54 + 0.00 + 0.25$ ，然后加得 0.79。

(3) 乘除运算 乘积或除商也应继承最大的相对误差，即按有效数字位数最少的数来保留位数，然后再相乘除。例如 $0.012 \underline{1} \times 25.6 \underline{4} \times 1.057 \underline{82}$ ，直接计算时由于可疑数字误差的传递得 0.328 182 308 08，结果保留一位可疑数字，记为 0.328。对于较复杂的计算，运算过程中每步的中间数值可暂时多保留一位，以免多次末位的取舍造成误差的积累，但最后的结果仍要按要求保留其应有的位数。

(4) 对数运算 所取对数的小数（尾数）位数应与真数的有效数字位数相同，如 $\lg(1.8 \times 10^{-5}) = -4.74$ 。

在后面要讲到的容量分析计算中，一般要求保留 4 位有效数字 误差的表示一般用两位有效数字即可。在化学实验中，计算精度一般只要求达到 $\pm 0.01\%$ 故一般计算的结果只需保留小数点后两位。

在使用计算器为运算工具时，更应注意使用有效数字来表达结果，应当明确那些有效数字后面的一长串数字非但不能使你的结果更精确，反而降低了结果的可信程度 是一堆“数字垃圾”。

习 题

1. 下列数值各包含几位有效数字？

(1) 1200; (2) 7.654; (3) 0.010 23; (4) 6.02×10^{23} ; (5) 4.80×10^{-10}

2. 应用有效数字计算规则，计算下列各式：

(1) $2.3 - 0.254 + 789.10$; (2) $3.20 \times 23.45 \times 8.912$;

(3) $\frac{2.34 \times 45.03}{6.78 \times 10^4}$; (4) $\frac{5.4 \times 4.32 \times 10^{-4}}{2.345 \times 2.34 \times 10^{-3}}$

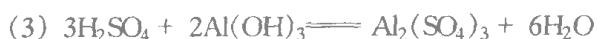
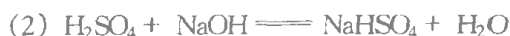
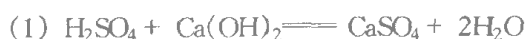
3. 甲、乙两同学为同一小组测定某一样品，他们称取样品的质量为 0.001 4g。实验结束后，他们分别对共同测得的结果写出了实验报告，甲报告样品中含纯物质的质量分数为 0.022%，而乙报告为 0.021 96% 问谁的报告合理 为什么？

4. 求下列组成的物质的量：

(1) 0.100kg NaOH; (2) 0.100kg $(1/2)\text{Ca}^{2+}$; (3) 0.100kg Ca^{2+} ;

(4) 0.100 0kg $(1/2)\text{Na}_2\text{CO}_3$; (5) 0.100 0kg Na_2CO_3

5. 为方便计算，对下列反应中的反应物，分别应选择怎样的基本单元？并计算所选各反应物基本单元的摩尔质量。



第 2 章 溶 液

溶液 (solution) 与生命现象有着密切的联系。人体内的血液、胃液、尿液及淋巴液等都是溶液，生命过程所需的氧的输送和代谢产物二氧化碳的排出都是以各种形式在溶液中进行的，离开溶液，也就没有生命。因此，掌握溶液的有关物理化学性质，对于医科学生是十分必要的。

§ 2.1 分 散 系

一种或几种物质分散在另一种介质中所形成的体系称为分散系，其中被分散的物质称为分散相 (dispersed phase)；容纳分散相的物质称为分散介质 (dispersing medium)。例如 碘分散在酒精中形成碘酒 碘是被分散的物质 为分散相 又称分散质)酒精为容纳分散相的物质 为分散介质。

在分散系中 按照分散相粒子的组成不同 可分为均相 单相 分散系和非均相 (多相) 分散系。对一个体系来说，物理和化学性质相同的部分为一相。每一相内部都是均匀的，而相与相之间有界面分开。凡只含有一个相的分散系称为均相 (单相) 分散系 而含有两个或两个以上相的分散系称为非均相 (多相) 分散系。当分散系的分散相粒子由许多分子或原子聚集而成时，分散相和分散介质间有相界面存在，这样的分散系属于非均相体系，如牛奶、泥浆水等。而当分散相粒子以单个的分子 (或离子) 分散在介质中时，则分散系的每一部分都是溶质分子或离子与分散介质的均匀混合物，分散相和分散介质间没有相界面，只存在一个相，属于均相分散体系 如酒精水溶液、食盐水溶液等。

由于分散系的一些性质与分散相粒子的大小有关，所以常按照分散相粒子的大小把分散系分为三类 低分子 (或离子) 分散系 (分散相粒子直径 $d < 10^{-9}\text{m}$) 胶体分散系 ($10^{-7}\text{m} > d > 10^{-9}\text{m}$) 粗分散系 ($d > 10^{-7}\text{m}$)。但三者之间并没有明显的界限。

1. 粗分散系

分散相粒子的直径大于 10^{-7}m 的分散系叫做粗分散系。这类分散系中的分散相粒子是大量分子或原子的聚集体，用肉眼或普通光学显微镜可观察到分散相的颗粒，为非均相分散体系。由于其分散相颗粒较大，能阻止光线通过，所以粗分散系外观浑浊、不透明，同时易受重力作用而沉降，因此具有不稳定性。此外，分散

相粒子不能通过滤纸或半透膜。

粗分散系按照分散相的存在状态不同又可分为悬浊液（固体分散在液体中）和乳浊液（液体分散在液体中）两大类。

2. 低分子（或离子）分散系

分散相粒子的直径小于 10^{-9}m 的分散系叫做低分子（或离子）分散系。这类分散系中的分散相粒子一般为单个的分子和离子，为均相分散体系。分散相粒子很小，不能阻止光线通过，所以这类分散系外观透明、稳定，长时间放置也不会被破坏；分散相粒子可以通过滤纸和半透膜。

3. 胶体分散系

分散相粒子直径在 $10^{-9}\sim 10^{-7}\text{m}$ 之间的分散系叫做胶体分散系。由于胶体分散系分散相粒子颗粒比粗分散系分散相粒子小，而比低分子分散系分散相粒子大，因此胶体分散系具有许多特殊的性质。胶体分散系外观透明、稳定；胶体粒子能通过滤纸，但不能通过半透膜。

根据胶体粒子结构和胶体分散系稳定性的区别，通常将胶体分散系分为溶胶和高分子化合物溶液两大类。溶胶的分散相粒子即胶粒是由许多分子或原子聚集而成，为非均相分散体系，如氢氧化铁溶胶、金溶胶等。高分子溶液的分散相粒子是单个的高分子化合物，其分子的大小已经达到了胶体分散系的大小范围，因此也具有胶体分散系的一些性质。高分子化合物溶解于适当的介质中即可形成高分子溶液，为均相体系，很稳定，如蛋白质的水溶液。

表 2.1 分散体系的分类

分散相粒子 直径 d/m	类 型		分散相粒子	性 质	举 例
$<10^{-9}$	低分子(离子)分散系		小分子、离子或原子	均相、稳定体系；分散相粒子扩散快，能通过滤纸和半透膜	食盐水溶液、酒精水溶液等
$10^{-9}\sim 10^{-7}$	胶体分散系	溶 胶	胶粒(分子、离子、原子聚集体)	非均相体系；分散相粒子扩散慢，能通过滤纸，不能通过半透膜	氢氧化铁、硫化砷溶胶及金、硫等单质溶胶等
		高分子溶液	高分子	均相、稳定体系；分散相粒子扩散慢，能通过滤纸，不能通过半透膜	蛋白质、核酸水溶液，橡胶苯溶液等
$>10^{-7}$	粗分散系		粗粒子	非均相、不稳定体系；分散相粒子不能通过滤纸和半透膜	泥浆、乳汁等

胶体 (colloid) 是物质的一种分散状态, 当物质以直径 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ 的粒子分散于另一种物质中时, 就成为胶体。例如, 氯化钠溶于水时离解成离子, 属离子分散系; 而在苯中则分散成粒子大小在 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ 之间的分子聚集体, 属胶体分散系。胶体分散系由于其特有的分散程度, 具有许多共同的性质。但同时由于胶粒的性质及结构的不同, 不同的胶体分散系也具有其本身的特性。分散系的分类见表 2.1。

§ 2.2 溶液的组成量度表示法

溶液的性质常常与溶液中溶质 (特定组分) 和溶剂的相对含量有关, 该组分的相对含量, 常用组成量度来表示。所谓溶液的组成量度, 是指在一定量溶液或溶剂中含有特定组分的量。溶液组成量度的表达形式有很多种, 这里主要介绍物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数、质量分数、体积分数和质量浓度等几种临床常用的表示法。

临床用药或输液时, 必须严格控制药液的组成量度和用药量, 因为药物的组成量度直接影响着药物的疗效。

1. 物质的量浓度

物质 B 的物质的量浓度 *amount-of-substance concentration* 也称 B 的浓度 常用符号 c_B 表示。其定义为 物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物 或溶液 的体积 V 即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (2.1)$$

物质的量浓度的法定计量单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 临床上也常以 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位。

值得注意的是, 使用物质的量浓度时应指明基本单元, 如 $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

根据世界卫生组织的建议, 凡是已知相对分子质量的物质在人体内的含量 均应用物质的量浓度表示。

【例 2.1】 正常人血浆中 每 100mL 含 164.7mg HCO_3^- 计算正常人血浆中 HCO_3^- 的浓度。

解 HCO_3^- 的摩尔质量是 $61.0 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 则

$$\begin{aligned} c(\text{HCO}_3^-) &= \frac{n(\text{HCO}_3^-)}{V} = \frac{164.7/61.0}{0.100} \\ &= 27.0 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.0270 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

2. 质量摩尔浓度

单位质量溶剂中含有溶质 B 的物质的量, 称为溶质 B 的质量摩尔浓度 (molality) 符号为 b_B 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 表示为

$$b_B = \frac{n_B}{m} \quad (2.2)$$

式中, n_B 为溶质 B 的物质的量;

m 为溶剂的质量。

对于极稀的溶液, 物质的量浓度与质量摩尔浓度数值上近似相等。

3. 摩尔分数

摩尔分数 (mole fraction) 表示特定物质的物质的量与混合物的总物质的量之比 常用符号 x 来表示 是单位为 1 的量。若溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成 则溶质 B 的摩尔分数为

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2.3)$$

同理 溶剂 A 的摩尔分数为

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (2.4)$$

显然, $x_A + x_B = 1$

【例 2.2】 将 112g 乳酸钠 ($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) 溶于 1L 纯水中配成溶液, 计算该溶液中乳酸钠的摩尔分数。(水的密度为 $1000\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

解 $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ 的摩尔质量为 $112\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2O 的摩尔质量是 $18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$n(\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3) = 112/112 = 1 \text{ (mol)}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 1000/18 = 55.5 \text{ (mol)}$$

故 $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ 的摩尔分数为

$$\begin{aligned} x(\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3) &= \frac{n(\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3)}{n(\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3) + n(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{1}{1 + 55.5} = 0.018 \end{aligned}$$

4. 质量分数

物质 B 的质量分数 (mass fraction) 定义为 物质 B 的质量 m_B 与混合物 (或溶液) 的质量 m 之比 用符号 w_B 表示

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (2.5)$$

它代表相同质量单位特定物质在混合物中的相对含量，单位为 1。

【例 2.3】将 25gNaCl 溶于 1000mL 水中配成溶液，计算该溶液中 NaCl 的质量分数。

解 配成溶液后 水溶液的质量为

$$m = 1000 + 25 = 1025 \text{ (g)}$$

溶液中 NaCl 的质量分数为

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m} = \frac{25}{1025} = 0.024$$

5. 体积分数

物质 B 的体积分数 volume fraction 定义为 在相同的温度和压力下 物质 B 的体积 V_B 与混合物 或溶液 的体积 V 之比 用符号 φ_B 表示

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (2.6)$$

它代表相同体积单位特定物质在混合物中的相对含量，单位为 1。

【例 2.4】将 150mL 乙醇加水配成 200mL 医用酒精溶液 计算该酒精溶液中乙醇的体积分数。

解

$$\varphi_{\text{乙醇}} = \frac{V_{\text{乙醇}}}{V} = \frac{150}{200} = 0.75$$

6. 质量浓度

物质 B 的质量浓度 mass concentration 定义为 物质 B 的质量 m_B 除以混合物 或溶液 的体积 V 用符号 ρ_B 表示

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (2.7)$$

质量浓度的基本单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 也常用 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 等表示。临床上习惯以 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 为质量浓度的单位，用百分数表示。例如生理盐水的质量浓度为 $9.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 临床上习惯表示成 $0.9\%(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ 。

【例 2.5】1L 碳酸氢钠注射液中含 50g NaHCO_3 计算该注射液的质量浓度。

解

$$\begin{aligned} \rho(\text{NaHCO}_3) &= \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{V} = \frac{50}{1} \\ &= 50 (\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

临床上也表示成 $5.0\%(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ 。

质量浓度是医学上常用的组成量度表示法，当被测物质为未知确切化学结构的化合物或混合物时，一般用质量分数表示（如蛋白质、激素等生物大分子物质的含量）。

§ 2.3 溶解度

§ 2.3.1 溶解度的定义及影响因素

物质溶解于某种溶剂，都有其特定的溶解限度。同一种物质，在不同的溶剂中溶解性差异很大；不同的物质在同一种溶剂中的溶解能力也不相同。为了衡量物质溶解能力的大小，提出了溶解度的概念。物质的溶解度（solubility）通常是指在一定条件（温度、压力）下，溶质在一定量溶剂中溶解达到平衡时所溶解的量。常用一定温度下，饱和溶液的浓度或 100g 溶剂中溶解溶质的质量 g 表示。

影响物质溶解度的因素是多方面的，主要决定因素有溶质和溶剂的本性及外界温度和压力。从物质的本性方面，由大量实验事实得出一条经验规则，即“相似相溶”规则。所谓相似主要是指物质的结构相似或极性相似，也就是说，如果溶质和溶剂之间结构相似或极性相似的话，则比较容易相互溶解。从结构相似的角度考虑，乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和乙酸 CH_3COOH 与水分子 H_2O 的结构相似，所以它们在水中的溶解度很大，可以任意混合。而苯 C_6H_6 与水的结构和极性相差很大，故不能互溶。但若在苯上引入一个 $-\text{OH}$ 基成为苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 时，则溶解度明显增大。从极性相似的角度考虑，离子型化合物和极性分子与极性溶剂（如水）的极性相似，故在极性溶剂中的溶解度较大；而非极性分子或弱极性分子与非极性溶剂（如乙醚、苯、四氯化碳）的极性相似，故它们在非极性溶剂中的溶解度较大。例如， NaCl 、 KI 、 HCl 这些极性物质在极性溶剂（如水）中的溶解度都很大，而 I_2 及很多弱极性的化合物，在非极性溶剂（如 CCl_4 ）中的溶解度则远远大于在水中的溶解度。

§ 2.3.2 固体在液体中的溶解度

在一定温度和压力下，当固体物质在液体中溶解的速度与结晶的速度相等时，溶解达到动态平衡。此时，溶液的浓度不再发生变化，这个溶液称为饱和溶液。若在该条件下溶液的浓度低于饱和溶液的浓度，则成为不饱和溶液；若在该条件下溶液的浓度大于饱和溶液的浓度，但无溶质析出，则该溶液成为过饱和溶液。过饱和溶液是一个不稳定体系，当加入溶质的微小晶粒或用玻璃棒摩擦器壁时，过量的溶质可从溶液中析出而成为饱和溶液。

大量实验证明，外界压力对固体在液体中的溶解度影响不大，但温度对它的影

响较大。大多数固体物质在液体溶剂中的溶解度都随温度的升高而增大，利用溶解度与温度的这一关系来纯化物质的方法称为重结晶法。

§ 2.3.3 液体在液体中的溶解度

1. 溶解的三种情况

(1) 两种液体无限相溶 例如，乙醇与水、甘油与水都可以无限制地相互溶解。

(2) 在一定温度下，两种液体部分溶解 例如，在水中加入乙醚，最初可形成极少量均匀的溶液，但继续加入乙醚时，液体就分成两层，上层是水在乙醚中的饱和溶液，下层是乙醚在水中的饱和溶液。水和苯酚混合也有类似情况。

(3) 两种液体互不相溶 例如，石油与水、四氯化碳与水都是互不相溶的，将两种互不相溶的液体放在同一容器中，经振摇后，密度大的一相在下层，密度小的一相在上层。

2. 分配定律

一定温度下 在 A、B 两种互不相溶或几乎不互溶的溶剂中，加入一种既能溶于 A 相又能溶于 B 相的溶质 当达到分配平衡时 溶质在 A、B 两相中的浓度比为一常数，此规律称为分配定律 (distribution law)。数学表达式为

$$\frac{c_A}{c_B} = K \quad (2.8)$$

式中， c_A 和 c_B 分别表示溶质在 A、B 两种溶剂中的浓度； K 为分配系数，它和溶质的量无关，而与溶质、溶剂的本性及温度有关。上式只适用于稀溶液。 K 实际上就是溶质在两种溶剂中的溶解度之比。

以碘在两种互不相溶的溶剂水和四氯化碳中的溶解情况为例，由表 2.2 中的数据可以看出，碘在四氯化碳中的浓度是碘在水中的浓度的 86 倍。

表 2.2 碘在水与四氯化碳体系中的分配 (常温)

$c_A/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (I_2 在水中的浓度)	$c_B/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (I_2 在 CCl_4 中的浓度)	$c_A/c_B = K$
0.000 230	0.020 0	0.011 5
0.000 460	0.040 0	0.011 5
0.000 702	0.060 0	0.011 7
0.000 928	0.080 0	0.011 6

应用分配定律，可将存在于某一溶剂中的溶质提取到另一溶剂中去，这种方法叫萃取。该法在医药工业上对混合物的分离、提取和浓缩都有广泛的应用。虽然

从理论上不可能将水中溶解的碘全部用四氯化碳萃取出来，但经反复多次萃取仍可达到极高的萃取效率。

设体积为 V_1 的溶液中含有溶质的质量为 m_0 ，现用 V_2 体积溶剂 B 萃取后原溶液中剩余溶质 m_1 ，而有 $(m_0 - m_1)$ 被萃取到溶剂 B 中。根据分配定律

$$\frac{m_1}{V_1} / \frac{m_0 - m_1}{V_2} = K \quad (2.9)$$

式中 K 为溶质在溶剂 A 和溶剂 B 中的分配系数。

式(2.9)可写成

$$m_1 = m_0 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \quad (2.10)$$

如果用体积为 V_2 的溶剂 B 再萃取一次，则原溶液中剩余溶质的质量为

$$m_2 = m_1 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2 \quad (2.11)$$

同理 经过 n 次萃取，原溶液中剩余溶质的质量为

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \quad (2.12)$$

【例 2.6】 100mL 水溶液中含有 I_2 0.02g，用 20mL CCl_4 进行萃取。比较用 20mL CCl_4 一次萃取和每次用 10mL CCl_4 分两次萃取的效率。〔已知： $\frac{c_{I_2(H_2O)}}{c_{I_2(CCl_4)}} = \frac{1}{86}$ 〕

解 根据式(2.12) 用 20mL CCl_4 进行一次萃取，原溶液中剩余 I_2 的质量为

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{\frac{1}{86} \times 100}{\frac{1}{86} \times 100 + 20} \times 0.020 \\ &= 0.0011 \text{ (g)} \end{aligned}$$

每次用 10mL CCl_4 分两次萃取 原溶液中剩余 I_2 的质量为

$$m_2 = \left[\frac{\frac{1}{86} \times 100}{\frac{1}{86} \times 100 + 10} \right]^2 \times 0.020 = 0.00022 \text{ (g)}$$

计算结果表明，经两次萃取后溶液中剩余的碘较少。可见用总体积一定的溶剂萃取，少量多次操作比一次操作效率高。

§ 2.3.4 气体在液体中的溶解度

气体在液体中的溶解度是指一定温度和压力下，在密闭容器中，溶解在液体中

的气体分子和液面上方的该气体分子达到平衡时（即溶解平衡时），单位量的液体所能溶解气体的量，可用多种组成量度形式表示。临床上常用气体标准状况下（273K, 100kPa），单位体积的液体所能溶解气体的体积来表示。气体的溶解度不但因气体和溶剂的本性而异，也随温度及液面上方气体压力的变化而改变。

1. 温度对气体溶解度的影响

气体溶解于液体时，气体分子的大部分内能以热的形式放出，这是一个放热过程，因此气体在液体中的溶解度通常随温度的升高而降低。例如，1L 水在 100kPa 及 0℃ 时能溶解 H_2 0.0215L，而当温度升高到 20℃ 时只能溶解 0.0195L。

2. 压力对气体溶解度的影响

压力对固体和液体的溶解度几乎没有影响，但气体的溶解度通常随液面上方该气体压力的增大而增大。亨利通过大量实验得出：“一定温度下，气体在液体中的溶解度和液面上方该气体的分压在一定的范围内成正比。”这一规律称为亨利定律（Henry's law）其数学表达式为

$$c = Kp \quad (2.13)$$

式中， c 为气体在液体中的溶解度；

p 为液面上方被溶解气体的平衡分压；

K 为常数，与温度及气体和溶剂的本性有关。

应用亨利定律时，应注意：

- (1) 气体的溶解度通常用 1000g 溶剂中溶解气体的质量（或物质的量）表示。
- (2) 如果液面上方是混合气体，单一气体的溶解度并不决定于混合气体的总压力，而是决定于各气体的分压。分压只与某种气体在混合气体中所占的体积分数有关，而与同时存在的气体无关。

(3) 气体的压力适中（约 200~300kPa）。

(4) 只适用于溶解度较小且气体在溶剂中无化学变化的物理溶解，即气体在气相和液相中的化学状态必须相同。如氯化氢溶于苯或氯仿中，在气相和液相中均以 HCl 分子状态存在，可应用亨利定律；但氯化氢溶于水，因它在水中离解成 H^+ 和 Cl^- ，与气相中的存在状态不同，则不适用亨利定律。

亨利定律在临床上有很多应用实例，例如在使用麻醉气体时，气体的分压越大，则它在血液中的溶解度也越大。高压氧气舱的压力比外界的大气压要大得多，因此溶于病人血液中的氧就较多。在深水下工作的潜水员，吸入压缩空气，并且身体承受着海水的高压，这时溶于体液和组织内液中的气体的含量大大增加。如果潜水员返回水面太快，溶解在体液中的气体由于压力突然下降，溶解度也会随之降低，必将在体液和组织间液中形成气泡而溢出，引起气体膨胀，出现组织剧烈疼痛，

还有可能造成气体栓塞危及生命。为预防这种情况，通常深水作业的潜水员返回水面前要在减压舱里经历数周的缓慢减压。

§ 2.4 稀溶液的依数性

溶液的性质决定于两方面因素，一是由溶质、溶剂的性质决定的，如溶液的酸性、电导能力及表面张力等；另一方面性质与溶质、溶剂的性质无关，仅决定于溶液中溶质粒子的数目，如溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和溶液的渗透压。在稀溶液中这些只与溶质的数目有关而与溶质本性无关的性质称为稀溶液的依数性 (colligative properties of dilute solution)。

这里主要讨论难挥发非电解质稀溶液的依数性，对于电解质稀溶液的依数性只作简略介绍。

§ 2.4.1 溶液的蒸气压下降

1. 蒸气压的产生

在一定温度下将纯溶剂注入一空的密闭容器中，溶剂液面一部分内能较高的溶剂分子将逸出液面进入到液面上部的空间，形成气相，这一过程称为蒸发。同时，气相中的蒸气分子碰撞到液面也会被吸引到液相中去，这一过程称为凝结。当单位时间内由液面蒸发的分子数和由气相回到液体的分子数相等时，该液体和它的蒸气处于平衡状态，此时，液面上方蒸气所具有的压力称为该液体的饱和蒸气压，简称蒸气压 (vapor pressure)，常用符号 p 表示，单位 Pa 或 kPa。

在相同温度下，不同的液体具有不同的饱和蒸气压，这与液体的本性有关。由于液体气化是一个吸热过程，故液体的蒸气压随温度的升高而增大（图 2.1）。表 2.3 列出了部分温度下水的饱和蒸气压。

表 2.3 不同温度下水的饱和蒸气压

T/K	273	283	293	313	333	353	373
p/kPa	0.610 6	1.227 9	2.338 5	7.375 4	19.918 3	47.342 6	101.324 7

不仅气-液相间存在蒸发-凝结平衡，气-固相间也存在此类平衡，因而固相也有一定的蒸气压。例如碘等物质固相蒸气压较大，甚至一定温度和压力下可由固态直接转变为气态，称为升华。但多数固态物质常温下的蒸气压较其液相蒸气压小的多而忽略。

2. 稀溶液的蒸气压下降

实验证明，当在纯溶剂中加入少量难挥发的溶质时，液体的蒸气压就会下降。