

责任编辑	秦凤英	耿承延
封面设计	于文燕	
责任绘图	李维平	
版式设计	周顺银	
责任校对	陈 荣	
责任印制	张小强	

高等医学院校教材

医用基础化学

(供临床、预防、儿科、口腔等专业用)

韩振茂 主 编

刘建成 副主编

陈学平

高等教育出版社

·北京·

内 容 简 介

本书是根据目前高等医学院校基础化学教学实际,参照 1993 年卫生部规划教材评审委员会会议精神,在韩振茂主编《基础化学教程》的基础上,由多所医学院校的部分化学教师共同编写而成。全书共有 15 章,包括无机化学、分析化学、物理化学和表面现象及胶体等内容;由于微量元素与人体健康有密切关系,单列一章讨论微量元素在人体内的化学反应和生理机制,提醒人们既要注意微量元素的营养价值,又要避其毒素对人体的危害。

本书深广度比较切合教学实际,具有少而精的特色。可供临床、预防、儿科、口腔等专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

医用基础化学/韩振茂主编. —北京:高等教育出版社,
1999 (2000 重印)

高等医学院校教材

供临床、预防、儿科、口腔等专业用

ISBN 7-04-006965-2

I. 医… II. 韩… III. 医用化学—医学院校—教材
IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 33886 号

出版发行	高等教育出版社		
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	邮政编码	100009
电 话	010—64054588	传 真	010—64014048
网 址	http://www.hep.edu.cn		
经 销	新华书店北京发行所		
排 版	高等教育出版社照排中心		
印 刷	军事科学院印刷厂		
开 本	787×1092 1/16		
印 张	18.75	版 次	1999 年 6 月第 1 版
字 数	450 000	印 次	2000 年 5 月第 2 次印刷
插 页	1	定 价	15.80 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

自 1987 年出版医学类专业用基础化学教材已逾十年,其间为适应高等医学教育改革和发展的需要曾进行修订。本稿是根据现阶段高等医学院校基础化学教学实际,参照 1993 年卫生部规划教材评审委员会会议精神,在《基础化学教程》(韩振茂主编,李惠珍、薛洪生副主编)基础上重新编写的。为使本次编写工作更好地进行,1998 年元月在南京召开了编写讨论会,与会代表对当前高等医学院校基础化学的教学及使用本教材的情况进行了认真的讨论和分析,制定了编写大纲。本次编写的指导思想是:

(1) 保持本书简明、适用的特点。选材时贯彻“少而精”的原则,注意内容的取舍,力求使教材的广度和深度切合教学实际。

(2) 为便于教学及学生自学,将与正文有关需进一步说明的内容、疑点和难点以小字排印,供教师选用和学生自学时选读。

(3) 为适应化学与生物学和医学相互渗透的发展趋势,增加了与医学、生物学有关的知识,以激发学生学习基础化学的兴趣,提高学习的主动性,扩大知识面。相信这对其日后的工作也将有所裨益。

(4) 各章均有小结。将各章主要内容和重点归纳于小结中,列于各章之后,可作为该章的基本要求,供学生学习时参考。

(5) 精选、更新了练习题。同时把题目分成复习题和习题两类,前者侧重于复习、巩固基本概念;后者以解题为主,侧重于概念和规律的运用。

(6) 本书所有物理量和符号均采用国家法定计量单位和规定。

使用本书的各院校化学教研室的同仁对本书给予了热情肯定,提出了很好的建议;南京大学魏元训教授审阅了初稿,提供了许多宝贵意见,在此一并表示衷心谢意。

参加本次编写的有(按姓氏笔画为序):仇佩虹、朱琴玉、刘建成、刘永民、沈王兴、陈学平、陈建华、杨文初、金士道、骆美玲、顾钢、韩振茂。

由于作者水平所限,书中不妥和错误之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

1998 年 7 月

目 录

第1章 绪论	1	3.4.3 一元弱碱溶液	30
1.1 化学研究的内容与分支	1	3.4.4 多元酸(碱)溶液	30
1.2 化学与医学的关系	2	3.4.5 两性物质溶液	32
1.3 基础化学的内容和学习方法	2	3.5 难溶强电解质溶液的沉淀-溶解平衡	33
第2章 稀溶液的依数性	4	3.5.1 溶度积	33
2.1 溶液组分含量的表示方法	4	3.5.2 沉淀-溶解平衡的移动	35
2.1.1 物质的量浓度	4	本章小结	37
2.1.2 质量摩尔浓度	5	复习题	39
2.1.3 质量浓度	5	习题	39
2.1.4 质量分数	5	第4章 缓冲溶液	41
2.1.5 体积分数	6	4.1 缓冲溶液的作用及组成	41
2.1.6 物质的量分数	6	4.1.1 缓冲溶液的概念	41
2.2 稀溶液的依数性	7	4.1.2 缓冲溶液的组成	41
2.2.1 溶液的蒸气压下降	7	4.1.3 缓冲溶液的作用原理	42
2.2.2 溶液的沸点升高和凝固点降低	8	4.2 缓冲溶液 pH 的计算	43
2.2.3 溶液的渗透压	10	4.2.1 缓冲溶液 pH 的计算式—— 亨德森-哈塞尔巴赫方程式	43
2.2.4 稀溶液定律	14	4.2.2 缓冲溶液 pH 计算式的校正	46
本章小结	14	4.3 缓冲容量	47
复习题	15	4.3.1 缓冲容量的概念	47
习题	15	4.3.2 影响缓冲容量的因素	48
第3章 电解质溶液	17	4.4 缓冲溶液的配制	50
3.1 强电解质溶液理论	17	4.4.1 缓冲溶液的配制原则及方法	50
3.1.1 离子互吸学说	17	4.4.2 常用的缓冲溶液	51
3.1.2 活度和离子强度	18	4.5 缓冲溶液在医学上的意义	54
3.2 酸碱质子理论	19	本章小结	55
3.2.1 质子理论的酸碱定义	20	复习题	55
3.2.2 酸碱反应的实质	21	习题	56
3.2.3 酸碱的强度	21	第5章 酸碱滴定法	57
3.3 水溶液中的质子转移平衡	23	5.1 滴定分析概述	57
3.3.1 水的质子自递作用和溶液的 pH	23	5.1.1 滴定分析的特点和分类	57
3.3.2 弱酸弱碱在水溶液中的质子 转移平衡	24	5.1.2 滴定分析对化学反应的要求	57
3.4 酸碱水溶液中有关离子浓度的计算	27	5.1.3 滴定分析的操作程序	58
3.4.1 强酸、强碱溶液	28	5.1.4 滴定分析的有关计算	59
3.4.2 一元弱酸溶液	28	5.1.5 滴定分析结果的误差和有效数字	60

5.2 酸碱滴定法	63	7.2.2 化学反应速率理论简介	102
5.2.1 酸碱指示剂	63	7.3 浓度对化学反应速率的影响	106
5.2.2 滴定曲线和指示剂的选择	65	7.3.1 基元反应速率与浓度的关系 ——质量作用定律	106
5.2.3 酸碱标准溶液的配制和标定	70	7.3.2 非基元反应的速率方程式	107
5.2.4 酸碱滴定法的应用实例	71	7.3.3 反应级数和反应分子数	108
本章小结	72	7.3.4 一级反应、二级反应和零级反应	110
复习题	73	7.4 温度对化学反应速率的影响	113
习题	73	7.4.1 化学反应速率的温度系数	114
第6章 化学热力学基础	75	7.4.2 阿累尼乌斯方程式	114
6.1 热力学几个基本概念和热力学第一定律	75	7.5 催化剂对化学反应速率的影响	115
6.1.1 热力学中一些常用术语	75	7.5.1 催化剂的特点	116
6.1.2 热和功	77	7.5.2 催化作用的理论	116
6.1.3 可逆过程和不可逆过程	78	7.5.3 生物催化剂——酶	118
6.1.4 热力学能和热力学第一定律	79	本章小结	119
6.2 化学反应的热效应	80	复习题	120
6.2.1 等容反应热和等压反应热	80	习题	120
6.2.2 热化学方程式	81	第8章 氧化还原与电极电位	122
6.2.3 盖斯定律	82	8.1 原电池	122
6.2.4 标准生成焓和标准燃烧焓	83	8.1.1 氧化还原的基本概念	122
6.2.5 食物热值的计算	86	8.1.2 原电池	123
6.3 化学反应的方向	86	8.1.3 原电池的组成和表示式	124
6.3.1 自发过程的共同特征和热力学第二 定律	86	8.1.4 原电池的电动势	125
6.3.2 自发过程的动力和熵变	87	8.1.5 化学电源	126
6.3.3 自发过程的吉布斯自由能判据	88	8.2 电极电位	127
6.3.4 ΔG 与温度的关系	90	8.2.1 电极电位的产生	127
6.3.5 化学反应的吉布斯自由能变的计算	90	8.2.2 电极电位的测定	128
6.4 吉布斯自由能与化学平衡	93	8.2.3 标准电极电位	128
6.4.1 经验平衡常数和标准平衡常数	93	8.3 浓度对电极电位的影响	129
6.4.2 标准吉布斯自由能变与标准平衡 常数	94	8.3.1 能斯特(Nernst)方程	130
6.4.3 化学平衡的移动	94	8.3.2 能斯特方程计算示例	131
本章小结	96	8.4 电极电位及电池电动势的应用	133
复习题	98	8.4.1 比较氧化剂和还原剂的强弱	133
习题	98	8.4.2 判断氧化还原反应进行的方向	134
第7章 化学反应速率	100	8.4.3 判断氧化还原反应进行的次序	136
7.1 化学反应速率的表示法	100	8.4.4 判断氧化还原反应进行的限度 ——计算标准平衡常数	136
7.2 化学反应速率理论简介	102	8.4.5 计算热力学常数	137
7.2.1 反应机理的概念	102	8.5 电位分析的若干应用	139
		8.5.1 电位法测定溶液的 pH	139
		8.5.2 离子选择电极	142
		8.5.3 生物传感器简介	142

8.5.4 电位滴定法	143	第 11 章 配位化合物	193
本章小结	143	11.1 配位化合物的基本概念	193
复习题	144	11.1.1 配位化合物的定义	193
习题	144	11.1.2 配位化合物的组成	193
第 9 章 原子结构与元素周期律	146	11.1.3 配位化合物的命名	195
9.1 微观粒子的波粒二象性	146	11.1.4 配位化合物的几何异构现象	195
9.1.1 玻尔理论	146	11.2 配位化合物的化学键理论	196
9.1.2 波粒二象性	147	11.2.1 配位键理论	197
9.1.3 测不准原理	148	11.2.2 晶体场理论	199
9.1.4 薛定谔方程	149	11.3 溶液中配合物的稳定性	203
9.2 氢原子的原子轨道和电子云	149	11.3.1 配离子的解离平衡	203
9.2.1 四个量子数	149	11.3.2 配位平衡的移动	206
9.2.2 原子轨道角度分布图	151	11.4 螯合物	209
9.2.3 电子云的图形	153	本章小结	211
9.3 多电子原子的核外电子排布与元素 周期表	156	复习题	211
9.3.1 多电子原子的能级	156	习题	212
9.3.2 核外电子的排布规律	158	第 12 章 氧化还原滴定法和配位滴定法	214
9.3.3 原子的电子层结构与元素周期表	159	12.1 氧化还原滴定法	214
9.4 元素基本性质的周期性	161	12.1.1 高锰酸钾法	214
9.4.1 原子半径	161	12.1.2 碘量法	216
9.4.2 电离能	162	12.2 配位滴定法	219
9.4.3 电子亲合能	163	12.2.1 乙二胺四乙酸及其配合物的性质	219
9.4.4 电负性	165	12.2.2 EDTA 滴定的原理	221
本章小结	166	12.2.3 金属指示剂	222
复习题	167	12.2.4 提高 EDTA 滴定选择性的方法	224
习题	167	12.2.5 配位滴定法的实验程序	225
第 10 章 共价键理论和分子间作用力	169	本章小结	225
10.1 共价键理论	169	复习题	226
10.1.1 价键理论	170	习题	227
10.1.2 键参数	173	第 13 章 分光光度分析法	228
10.1.3 杂化轨道理论	174	13.1 分光光度法的基本原理	228
10.1.4 价层电子对互斥理论	177	13.1.1 物质的颜色与光的关系	228
10.1.5 分子轨道理论	179	13.1.2 光的吸收定律——朗伯—比尔 定律	229
10.1.6 键的极性和分子的极性	185	13.2 分光光度法的仪器及测定方法	231
10.2 分子间力和氢键	187	13.2.1 分光光度法的仪器	231
10.2.1 范德华力	187	13.2.2 分光光度测定的方法	234
10.2.2 氢键	189	13.3 显色反应及其影响因素	235
本章小结	190	13.3.1 显色反应及显色剂	235
复习题	191		
习题	191		

13.3.2 影响显色反应的因素	236	第 15 章 微量元素与人体健康	260
13.4 分光光度法的误差和测量条件的 选择	236	15.1 人体中微量元素的分类和含量	260
13.4.1 分光光度法的误差	236	15.2 微量元素在人体内的存在形式和化学 反应	261
13.4.2 分光光度法的测量条件选择	237	15.2.1 微量元素在人体内形成的配合物	261
13.5 分光光度法应用实例	238	15.2.2 人体内微量元素的化学反应	263
13.5.1 组分含量测定	238	15.3 人体必需微量元素的生理功能	265
13.5.2 配合物组成的测定	239	15.4 有害微量元素	270
13.5.3 紫外分光光度法在定性分析上的 应用	240	本章小结	271
本章小结	241	复习题	272
复习题	241	附录	273
习题	241	一、我国法定计量单位	273
第 14 章 表面现象与胶体	243	I. 国际单位制的基本单位	273
14.1 表面现象	244	II. 国际单位制的辅助单位	273
14.1.1 表面能与表面张力	244	III. 国际单位制中具有专门名称的导出 单位	273
14.1.2 吸附现象	244	IV. 国家选定的非国际单位制单位	274
14.1.3 表面活性物质与乳状液	246	V. 用于构成十进倍数和分数单位的词头	274
14.2 溶胶	248	二、一些基本物理常数和单位换算	275
14.2.1 溶胶的光学性质	248	I. 一些基本物理常数	275
14.2.2 溶胶的动力学性质	249	II. 单位的换算	275
14.2.3 溶胶的电学性质	249	三、一些物质的基本热力学数据	275
14.2.4 胶团的结构	251	I. 一些物质的标准生成焓、标准生成吉 布斯自由能和标准熵的数据(298.15K)	275
14.2.5 溶胶的稳定性	252	II. 一些有机化合物的标准燃烧焓 (298.15K)	277
14.2.6 溶胶的聚沉	253	四、标准平衡常数	277
14.3 大分子溶液	254	I. 弱电解质在水中的解离常数	277
14.3.1 大分子溶液	254	II. 难溶电解质的溶度积常数	278
14.3.2 大分子溶液的稳定性	255	五、标准电极电位(298.15K)	279
14.3.3 大分子溶液对溶胶的保护作用	256	中英文名词对照	281
14.4 凝胶	256	元素周期表	
14.4.1 凝胶与胶凝	256		
14.4.2 弹性凝胶与脆性凝胶	257		
14.4.3 凝胶的性质	257		
本章小结	258		
复习题	259		
习题	259		

第 1 章 绪 论

1.1 化学研究的内容与分支

化学属于自然科学。自然科学研究的对象是客观存在的物质及其运动形式。

物质的种类繁多,但总起来可分为两种基本形态。一种是具有静止质量和体积、形态的实物,如大到宏观世界的日、月、星辰等各种天体,小至微观世界的分子、原子、电子等基本粒子都是实物。另一种是不具有静止质量的场,如电场、磁场、引力场等。作为自然科学基础学科之一的化学,所研究的对象主要是实物,在化学上一般把研究的实物统称为物质。

运动和变化是物质的属性。物质的运动形式多种多样纷繁万状,如机械运动、热运动、电运动等属于物理运动形式;生物的繁衍、生长、衰老、死亡等生命现象属于生物运动形式;而物质的化合、分解等化学变化则属于化学运动形式。物质的各种运动形式由不同学科分工研究,化学就是研究物质化学运动形式(化学变化)的科学。在化学变化过程中物质的分子、原子或离子因核外电子运动状态的改变而发生分解或化合,而这种变化取决于物质的组成、结构、性质以及变化的条件,因此也可以说化学是一门在分子、原子或离子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化条件的科学。

随着对化学运动形式认识的逐步加深,到 19 世纪末 20 世纪初,化学形成了无机化学、有机化学、分析化学和物理化学等四个分支学科。

无机化学:研究无机物的化学,它的研究对象是所有元素的单质及其化合物(碳氢化合物及其衍生物除外)。

有机化学:研究有机物,即研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

分析化学:研究物质的组成、含量测定的方法及原理的化学。

物理化学:研究物质的化学运动和物理运动之间的相互关系,从而掌握化学变化基本规律的化学。

近几十年来,由于化学知识的广泛应用,化学研究工作有了迅猛发展。它正从基本上是描述性的科学向推理性的科学过渡,从定性向定量、从静态研究向动态研究过渡,从宏观向微观深入。化学与其它学科相互渗透、相互结合,化学学科内部各分支学科之间也相互交叉,又不断形成许多新的边缘分支学科,如量子化学、结构化学、天体化学、地球化学、生物化学、环境化学、生物无机化学、食品化学、药物化学等等。

在即将到来的 21 世纪,作为自然科学基础学科之一的化学,必将对诸如生命科学、环境保护、能源的开发、新材料的合成等世人瞩目的重大课题的研究中起到重要作用,为人类社会的进

步作出应有的贡献。

1.2 化学与医学的关系

一切学科都是为了适应一定社会生产的需要而发生和发展起来的,不同的历史时期有不同的要求。化学是一门中心学科,它本身是一种生产力,可以直接参加到生产活动中去,促进生产发展,推动社会进步。化学的研究成果大大地提高和丰富了人们的物质生活和精神生活,同时也对其它学科包括医学的发展起了推动作用。

在医学的发展过程中,化学起着重要作用。许多化学概念、原理和方法被应用到医学领域。早在16世纪欧洲化学家就提出要为医治疾病制造药物,当时用化学方法制成许多药剂,成功地医治了一系列疾病,许多医生也参加了化学药物的研究工作。这个时期,我国明代医药化学家和医生李时珍著有药理学巨著《本草纲目》,书中列有各种中药材1000多种,并附有制备方法及其性质。化学发展史中称这个时期为“医药化学时期”,化学促进了医学的进步。由此可见,医学的发展与化学密切相关。

现代医学与现代化学的关系更加密切。我们知道医学的任务是研究人体正常的生理现象和病理现象,寻求预防和治疗疾病的有效方法,以达到战胜疾病,保障人体健康的目的。体内所有的生理现象和病理现象,如消化、吸收、排泄、呼吸等都包含着复杂的化学变化。物质在体内的变化也同样遵循着化学的基本原理和规律。因此必须掌握一定的化学知识,才能更好地研究生命活动的规律,从而深入了解生理、病理现象的实质。

在疾病的诊断、治疗过程中,需要进行化验和使用药物,这也与化学密切相关。例如临床化验常需要利用化学方法进行一系列的检验,测定血、尿等标本中某些成分的含量,以帮助正确诊断疾病。治疗疾病时所用的药物,其化学结构和化学性质以及纯度,直接影响着药理作用和毒副作用;药物间的配伍也与其化学性质密切相关,要正确合理用药,必需掌握有关的化学知识。

在卫生监督、疾病预防等方面,需要应用更多的化学理论和方法,如环境卫生、营养卫生、劳动卫生等学科,常需进行饮水分析、食品检验、环境监测等等,这些都离不开化学方法。

随着科学技术的进步,现代医学已逐渐发展到分子层次,化学的研究成果对此起了重要的推动作用。例如,近几十年来,作为化学学科最重要的进展之一,是对生命大分子(主要是核酸和蛋白质)的认识取得突破,由此形成了一门新学科——分子生物学。分子生物学的形成和发展,对医学和其它有关的生物学科产生了重大影响。又如,从有机物分子的立体结构研究酶和底物的作用以及药物与受体的作用,从分子水平上研究某些疾病的致病因子,从微量元素的研究为疾病的早期诊断提供科学依据等等,都说明现代医学的发展需要更多,更深的化学知识。

1.3 基础化学的内容和学习方法

由于医学与化学的密切关系,世界各国在医学教育中历来将化学作为重要的基础课。根据我国高等医学教育的实际情况,现在把化学分为两大部分,即基础化学与有机化学。它们一起组

成适合我国高等医学教育的医用化学。

基础化学的任务是使医学学生获得学习医学所必需的无机化学、分析化学、物理化学及胶体化学的基本理论、基本知识和基本技术。

基础化学的内容是根据我国医学专业的特点,从无机化学、分析化学、物理化学和胶体化学中选编的,主要论述化学的基本原理和概念,包括各种水溶液的理论及应用;化学热力学和动力学的基础知识;物质结构和性质的关系;滴定分析和分光光度分析等。其中有些知识,如溶液组分的含量、渗透压、缓冲溶液、电解质溶液、酸碱理论等将直接在医学上得到应用;有些内容如原子、分子结构理论、配合物理论、化学热力学和化学动力学、电极电位等则是后续课程的重要基础。

基础化学的特点是理论性强,涉及的概念较多,因此难度也较大。学习中要着重理解、掌握化学基本概念和基本原理,并灵活运用以解决实际问题及有关化学计算,这是学习的重点。学习中还要善于运用分析、比较、归纳、综合的方法对有关内容进行分析、归纳,从中找出共性和差异。这样就会使学到的知识系统化,并便于巩固和记忆。

学习中要树立主动、活泼的学习风气。要着重弄懂每一个概念,不要死记硬背,应在理解的基础上力求融会贯通。要积极思考,善于提出问题,并学习查阅有关参考书,培养自己分析问题和解决问题的能力。

化学是一门以实验为基础的学科,许多化学定律、学说都是在实验的基础上提出的。通过实验不但可以加深理解、巩固所学到的基本理论和知识,而且还可以训练进行实验的基本操作,培养独立工作的能力、科学的工作作风和工作方法,因此必须重视实验课,为以后的学习和工作打下牢固的基础。

以上介绍的只是学习本门课程的一般方法,由于个人的具体情况不同,学习中尚需结合自己的实际灵活运用。但需注意的是,在走向 21 世纪的今天,由于各学科的互相渗透,边缘学科不断出现,不论今后从事何种专业工作,都必须有牢固的基础知识,才能满足今后专业发展的需要。

(南京铁道医学院 韩振茂)

第 2 章 稀溶液的依数性

溶液与生命过程的关系极为密切。人的组织间液、血液、淋巴液及各种腺体的分泌液等都是溶液；食物的消化吸收，生命过程必须的氧的吸收和二氧化碳等代谢产物的排出，以及体内的氧化还原反应等，都是在溶液中进行的，离开溶液，也就没有生命。因此，掌握溶液的组分含量及其有关计算，熟悉溶液的某些性质，对医科学生是十分必要的。

2.1 溶液组分含量的表示方法

溶液的浓或稀，常用其组分的含量来表示。所谓溶液组分的含量，就是用来表示在一定量溶液或溶剂中所含溶质量多少的一些物理量。它们的表示方法很多，可分为两大类：一类是用一定体积溶液中所含溶质的量表示；另一类是用溶质与溶液（或溶剂）的相对量（比值）表示。这里所指的量可以是质量（ m ），物质的量（ n ）或体积（ V ）。

2.1.1 物质的量浓度

物质的量浓度，在国际单位制（SI）中简称为浓度，符号为 c 。物质 B 的浓度或物质的量浓度 c_B 也可写成 $c(B)$ ，在化学中还可表示成 $[B]$ 。其定义是

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (2-1)$$

式中， n_B 为以摩尔为单位的溶质 B 的物质的量， V 为溶液的体积，其基本单位为立方米（ m^3 ）。因此，物质的量浓度 c_B 的单位为 $mol \cdot m^{-3}$ 。由于立方米太大，允许用升（L）或立方分米（ dm^3 ），所以物质的量浓度单位一般多用 $mol \cdot L^{-1}$ 或 $mol \cdot dm^{-3}$ 。物质的量还可以 mmol（毫摩）， μmol （微摩），nmol（纳摩）等为单位，此时浓度的单位即为 $mmol \cdot L^{-1}$ ， $\mu mol \cdot L^{-1}$ 及 $nmol \cdot L^{-1}$ 等。

$$1 \text{ mol} = 1 \times 10^3 \text{ mmol} = 1 \times 10^6 \mu\text{mol} = 1 \times 10^9 \text{ nmol}$$

值得注意的是，在使用物质的量浓度时，必须将该物质的基本单元指明，它可以是原子、分子、离子以及其它粒子或这些粒子的特定组合体，可以是实际存在的，也可以是根据需要而指定的。例如：

$c(H_2SO_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ，表示每升溶液中含 $0.1 \text{ mol } H_2SO_4$ ；

$c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ，表示每升溶液中含 $0.2 \text{ mol } \frac{1}{2}H_2SO_4$ ；

$c(2NaOH) = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ，表示每升溶液中含 $0.1 \text{ mol } 2NaOH$ ；

$c(Ca^{2+}) = 2.5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ ，表示每升溶液中含 $2.5 \text{ mmol } Ca^{2+}$ 。

由于浓度二字只是物质的量浓度的简称,其它溶液组分含量的表示法中,若使用浓度二字时,前面应有特定的定语。如质量浓度、质量摩尔浓度等。

2.1.2 质量摩尔浓度

物质 B 的质量摩尔浓度等于溶液中物质 B 的物质的量除以溶剂的质量,用符号 b_B (或 m_B) 表示,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,读作“摩[尔]每千克”。

$$b_B = \frac{n_B}{m_k(\text{溶剂})} \quad (2-2)$$

2.1.3 质量浓度

质量浓度的定义是: 物质 B 的质量 (m_B) 除以混合物的体积 (V), 符号 ρ_B , 常用单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (2-3)$$

在实际工作中,质量浓度中表示质量的单位可根据需要采用 kg , g , mg , μg 等,溶液体积一般采用 L , 如 $\rho(\text{NaCl}) = 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。质量浓度多用于溶质为固体的溶液,此时可不写出量符号 (ρ_B),而直接写为“ NaCl 溶液 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ”或“ $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ ”溶液。

过去用的质量-体积百分浓度应废弃,改用质量浓度代替。在临床生化检验中,凡是相对分子质量已知的物质在人体内的组成量度,原则上均应用物质的量浓度表示;对于相对分子质量未知或尚未准确测得的物质,则可用质量浓度表示。例如,过去血液中葡萄糖含量的正常值表示为 $80\% \sim 120\%$, 即在 100 mL 血液中含葡萄糖 $80 \sim 120 \text{ mg}$, 现应改为 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 4.4 \sim 6.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对注射液,世界卫生组织认为,在绝大多数情况下,应同时标明质量浓度和物质的量浓度。例如,临床上给病人注射的等渗葡萄糖溶液,过去标为 5% , 现在应标为“ $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ”和“ $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ”。

2.1.4 质量分数

物质 B 的质量 m_B 与混合物质量 m 之比,称为质量分数,符号为 w_B , 量纲为一。

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (2-4)$$

例如, 100 gNaCl 溶液中含 NaCl 10 g , 即可表示为 $w(\text{NaCl}) = 0.1$, 或表示为 $w(\text{NaCl}) = 10\%$ 。

过去使用的质量-质量百分浓度应废弃,改用质量分数。实际上质量-质量百分浓度可以理解为以百分数 (%) 表示的质量分数,而后者是正规和科学的表示方法。

微量和痕量组分检测结果的表示,以前习惯用“ppm”或“ppb”作为“单位”来表示,事实上它们并不是单位,“ppm”是百万分之一的英文缩写 (parts per million), 同样“ppb”是十亿分之一的英文缩写 (parts per billion)。“ppm”与“ppb”其原意是指含量很低的某种物质的质量除以混合物的质量,或是某种物质的质量除以混合物的体积。如混合物是很稀的水溶液,由于浓度很稀,把溶液的密度当作 $1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 造成的误差可忽略,但从量与量纲的概念上看,则是混淆的。以后不应再使用“ppm”和“ppb”,要分清是“质量除以质量”还是“质量除以体积”分

别用质量分数“ 10^{-6} ”, “ 10^{-9} ”或是质量浓度“ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ”, “ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ”表示。

2.1.5 体积分数

物质 B 的体积分数, 系指纯物质 B 在某温度和压力下的体积, 除以混合物中各组分的纯物质在该温度和压力下的体积之和, 符号为 φ_B , 纲量为一。

体积分数常用于溶质为液体的溶液, 如果混合过程中产生的体积变化很小, 可近似地认为等于溶质的体积除以溶液的体积。可用数学符号“%”表示含量值, 如 $\varphi_B(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 5\%$, 即表示该溶液是纯乙醇 5 mL 加 95 mL 水配制而成(可近似认为 100 mL 该溶液含有纯乙醇 5 mL)。

以前使用的“... % (V/V)”的表示形式应废弃, 改用 φ_B 来表示。

2.1.6 物质的量分数

物质 B 的物质的量分数, 也称为摩尔分数, 等于物质 B 的物质的量与混合物的物质的量的比值, 符号为 x_B , 为量纲一的量。若溶液由溶质 B 和溶剂 A 两种组分构成, 则

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2-5)$$

$$x_A = 1 - x_B$$

例 2-1 正常人血浆中每 100 mL 含 Na^+ 326 mg, HCO_3^- 164.7 mg, Ca^{2+} 10 mg, 问它们的物质的量浓度(用 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示)各为多少?

$$\text{解: } c(\text{Na}^+) = \frac{n(\text{Na}^+)}{V} = \frac{m(\text{Na}^+)}{M(\text{Na}^+) \cdot V} = \frac{326 \text{ mg}}{23.0 \text{ mg}\cdot\text{mmol}^{-1} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 142 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{n(\text{HCO}_3^-)}{V} = \frac{m(\text{HCO}_3^-)}{M(\text{HCO}_3^-) \cdot V} = \frac{164.7 \text{ mg}}{61.0 \text{ mg}\cdot\text{mmol}^{-1} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 27.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{n(\text{Ca}^{2+})}{V} = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca}^{2+}) \cdot V} = \frac{10 \text{ mg}}{40 \text{ mg}\cdot\text{mmol}^{-1} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

例 2-2 将 7.00 g 结晶草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 93.0 g 水中, 求草酸的质量摩尔浓度 $b(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 和摩尔分数 $x(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 。

解 结晶草酸的摩尔质量 $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。设 7.00g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中含 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 质量为 m , 则

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{7.00 \text{ g} \times 90.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{126 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 5.00 \text{ g}$$

$$b(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.00 \text{ g}}{90.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times (93.0 + 2.00) \text{ g}}$$

$$= 5.85 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1} = 0.585 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$x(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.00 \text{ g}/90.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{(5.00 \text{ g}/90.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) + (95.0 \text{ g}/18.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})} = 0.0104$$

例 2-3 实验室现有剩余的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 500 mL 和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 300 mL, 如何利用上述溶液加入一定量的 $w = 96\%$ 的 H_2SO_4 ($d = 1.84 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$) 配制成 1000 mL 浓度为 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液?

解 500 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_1 V_1 = 500 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 50 \text{ mmol}$$

300 mL $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_2 V_2 = 300 \text{ mL} \times 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 15 \text{ mmol}$$

则体积为 x (mL) 的 96% H_2SO_4 中

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_3 V_3 = \frac{w \cdot d \cdot V}{M} = \frac{0.96 \times 1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot x \text{ mL}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18 x \text{ mmol}$$

1 000 mL 0.25 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 中

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = cV = 1\,000 \times 0.25 = 250 \text{ mmol}$$

因混合前后溶液中 H_2SO_4 的物质的量相等, 故有

$$c_1 V_1 + c_2 V_2 + c_3 V_3 = cV$$

$$50 + 15 + 18x = 250$$

$$x = 10.3 (\text{mL})$$

将 10.3 mL 96% H_2SO_4 溶液倒入 500 mL 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 300 mL 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 的混合溶液中, 再加水稀释至 1 000 mL, 即得。

2.2 稀溶液的依数性

溶质溶解于溶剂的过程并非简单的物理分散过程, 同时还发生溶质分子溶剂化的过程, 所以, 溶解过程是一个物理化学过程。

溶液的性质有别于溶质和溶剂, 可分为两类: 一类是由溶质的本性决定的, 如溶液的颜色、相对密度、导电性、粘度等; 另一类性质则仅决定于溶质微粒数与溶剂微粒数的比值, 而与溶质的本性几乎无关, 如溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压等, 我们称这一类性质为稀溶液的依数性。稀溶液的依数性只适用于难挥发的非电解质稀溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下), 对浓度较大的溶液, 由于溶质的溶剂化及溶质微粒间存在着不可忽视的作用力而不适用。

本节主要讨论难挥发的非电解质稀溶液的依数性。

2.2.1 溶液的蒸气压下降

在一定温度下, 将水放进密闭容器, 这时, 水面上动能较大的水分子便从水面逸出而成水蒸气, 这一过程称为蒸发。蒸发出来的分子也有一部分撞击到水面, 又转变为液态水, 这一过程称为凝聚。当蒸发速度与凝聚速度相等时, 便处于平衡状态。这时, 水面上的蒸气压称为水的饱和蒸气压, 简称水的蒸气压。温度愈高, 水分子的动能愈大, 在单位时间内能克服水分子对它的吸引而逸出水面的水分子数便愈多, 水的蒸气压也就愈大。

若在水中加入一种难挥发的非电解质溶质, 使成稀溶液, 则溶液中单位体积内的水分子数必然少于单位体积纯水中的水分子数, 在溶液表面的某些部位亦被溶质分子所占据, 致使单位时间内从表面逸出的水分子数减少。当蒸发与凝聚重新达平衡时, 溶液的蒸气压低于同温度下纯水的蒸气压, 即引起了蒸气压下降。

1887 年法国物理学家拉乌尔 (Raoult F. M.) 根据一系列实验结果, 得出了一定温度下难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值 (Δp) 与溶液浓度关系的著名的拉乌尔定律。该定律经过推算, 可用下式表达:

$$\Delta p = K \cdot b_B \quad (2-6)$$

式中, Δp 为难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值; b_B 为溶液的质量摩尔浓度; K 为比例常

数。

式(2-6)是常用的拉乌尔定律的数学表达式。它表明:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降(Δp)与溶液的质量摩尔浓度成正比。说明蒸气压下降只与一定量溶剂中所含溶质的微粒数有关,而与溶质的种类无关。

2.2.2 溶液的沸点升高和凝固点降低

当液体的蒸气压等于外界压力时,液体便沸腾,这时液体的温度称为该液体在该外压下的沸点。通常所指沸点均指外压为 101.3 kPa 时的沸点。前已论述,难挥发性非电解质稀溶液₁ 的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压,溶液愈浓,蒸气压愈低。

图 2-1 中曲线 I 为纯溶剂的蒸气压,II 为溶液₁ 的蒸气压,III 为溶液₂ 的蒸气压。在纯溶剂的沸点 T_0 处,溶液的蒸气压小于外界的大气压,当温度升至 T_1 时,溶液₁ 的蒸气压才与外界大气压相等而沸腾,溶液₁ 的沸点上升 $\Delta T_{b1} = T_1 - T_0$,溶液₂ 的温度要升至 T_2 时才沸腾,它的沸点上升 $\Delta T_{b2} = T_2 - T_0$ 。

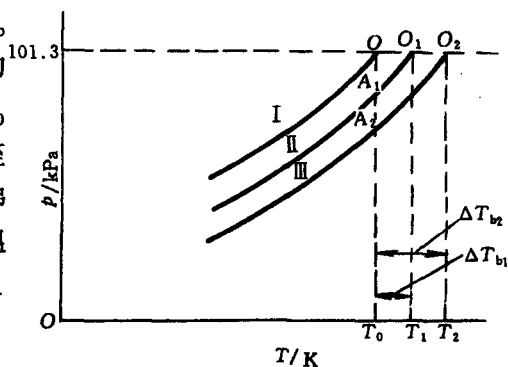


图 2-1 溶液的沸点上升

对于稀溶液来说, I, II, III 三条曲线可看作是彼此平行的,所以

$$\frac{OO_1}{OO_2} = \frac{OA_1}{OA_2}$$

即

$$\frac{\Delta T_{b1}}{\Delta T_{b2}} = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2}$$

$$\Delta T_b \propto \Delta p$$

$$\Delta p = K b_B$$

$$\Delta T_b = K' \Delta p = K' K b_B$$

令 $KK' = K_b$, 则得

$$\Delta T_b = K_b b_B \quad (2-7)$$

式中, K_b 称为质量摩尔沸点升高常数,其大小决定于溶剂的性质,而与溶质的本性无关。

式(2-7)表明:溶液的沸点升高与质量摩尔浓度成正比。几种溶剂的 K_b 值列于表 2-1。

表 2-1 几种溶剂的质量摩尔沸点升高常数

溶 剂	T_b/K	$K_b/K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
水	373	0.512
乙醇	351.5	1.22
乙酸	391.1	3.07
苯	353.1	2.53
氯仿	333.19	3.63

表 2-2 不同温度下冰和水的蒸气压

$T/^\circ\text{C}$	p/kPa		$T/^\circ\text{C}$	p/kPa
	冰	水		
-10	0.260	0.287	10	1.228
-5	0.401	0.421	20	2.338
-4	0.437	0.455	25	3.167
-3	0.476	0.489	30	4.242
-2	0.517	0.528	50	12.33
-1	0.563	0.568	100	101.325
0	0.611	0.611	150	475.94

某液态物质的凝固点,就是在一定外压下,该物质的液相和固相的蒸气压相等时的温度。凝固点时,固相与液相共存,该液相物质的凝固点就是它的固相的熔点。表 2-2 列出了不同温度下冰和水的蒸气压。按表中数据可得图 2-2,图中 OA 为水的蒸气压随温度变化的曲线, OB 为冰的蒸气压随温度变化的曲线,在 O 点(蒸气压为 0.611 kPa),冰和水共存。若向处于平衡状态的冰、水混合体系中加入少量难挥发的非电解质,则水便转变成溶液,其蒸气压随之降低,而冰的蒸气压仍维持不变,即溶液的蒸气压小于冰的蒸气压,冰将不断融化,只有当温度降低至 T_1 时,溶液的蒸气压才与冰的蒸气压相等,水与冰又重新处于平衡状态。图 2-2 中的 T_1 便是该溶液的凝固点, $T_0 - T_1$ 为该溶液的凝固点降低值(ΔT_f)。 ΔT_f 与 ΔT_b 一样,亦与 Δp 成正比。所以

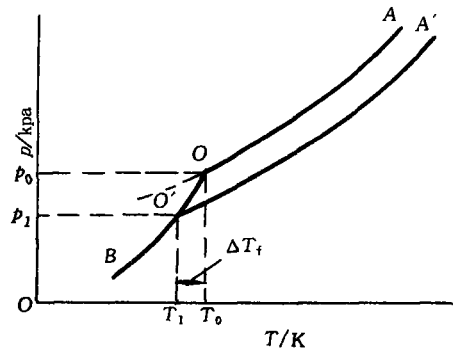


图 2-2 溶液的凝固点降低

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (2-8)$$

式中, K_f 为质量摩尔凝固点降低常数,它决定于溶剂的本性。几种溶剂的 K_f 值见表 2-3。

表 2-3 几种溶剂的质量摩尔凝固点降低常数

溶 剂	T_f/K	$K_f/\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
水	273	1.86
苯	278.5	5.12
乙酸	290	3.90
环己烷	279.5	20.0
萘	353.5	6.8
四氯化碳	250.1	32.0

应当注意, K_b , K_f 分别是稀溶液的 ΔT_b , ΔT_f 与 b_B 的比值,不能从式(2-7)和式(2-8)机械地将 K_b 和 K_f 理解成质量摩尔浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的沸点升高(ΔT_b)和凝固点降低(ΔT_f),因 $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的溶液已不是稀溶液,溶剂化作用及溶质粒子之间的作用力已不可忽视, ΔT_b , ΔT_f 与 b_B 之间已不成正比。