

# 基础化学 辅导教材

杨秀岑 主编



电子科技大学出版社

# 基础化学辅导教材

杨秀岑 主编



电子科技大学出版社

(以本书章节撰写先后顺序)

|   |     |            |
|---|-----|------------|
| 编 | 杨秀岑 | (华西医科大学)   |
|   | 顾国耀 | (上海第二医科大学) |
|   | 李丽英 | (同济医科大学)   |
|   | 吴广宣 | (白求恩医科大学)  |
| 者 | 李惠芝 | (重庆医科大学)   |
|   | 张玉珍 | (首都医科大学)   |
|   | 李荣昌 | (北京医科大学)   |
| 名 | 虞光明 | (天津医科大学)   |
|   | 宋肇芬 | (贵阳医学院)    |
| 单 | 赵复中 | (南京医科大学)   |
|   | 张达生 | (湖北医科大学)   |
|   | 张铨辉 | (中山医科大学)   |

---

## 基础化学辅导教材

杨秀岑 主编

\*

电子科技大学出版社出版发行

(中国成都建设北路二段四号) 邮编 610054

成都墨池彩印厂印刷

新华书店经销

\*

开本 787×1092 1/32 印张 8.75 字数 190 千字

版次 1994 年 12 月第 1 版 印次 2000 年 12 月第 3 次印刷

印数 8501—11500 册

ISBN 7—81016—856—8/O · 36

定价:10.00 元

# 前 言

基础化学是医学院校一年级学生的一门重要的普通基础课,它不仅要为学生今后的专业学习打好化学基础,而且应促进学生尽快适应从中学进入大学的变化。由中学进入大学一年级,学生不仅学习的量明显增多,而且对学习方法的要求也发生了很大的变化,如要求较多的独立自学,要有较高的学习效率,要能应用所学的知识分析问题和解决问题等。学习基础化学的大学一年级学生,往往还不能适应这种变化。正如爱因斯坦所说,发展独立思考和独立判断的一般能力,应当始终放在首位,而不应当把获得专业知识放在首位。能力离不开知识,能力也须要培养。本书的基本宗旨是:在帮助学生深入掌握基础化学的基本理论和基本知识的同时,帮助他们提高分析和解决有关基础化学问题的能力,逐步发展独立思考和独立判断的能力。

本书与《基础化学》(第4版)配合使用,两书的章节编排一致,有关的常数相同,书末还附有附录,公式与图表均独立编号,故亦可单独使用,或其他医学院校用《基础化学》配合使用。

本书除第一章只有基本要求外,各章分基本要求、内容提要、例题分析和自我测验题四个部分,书后附有除问答题以外的测验题答案。这样安排希望达到的目的是:学生独立自学,

发挥学习的主动性;明确要求,强化重点,化解难点;分析例题,促进思考,应用基本理论和基本知识,培养和提高判断能力和解决问题的能力;自我测验,巩固所学,加强灵活应用,进一步发展能力;总结经验教训,找出差距,以利进一步提高学习效果。

本书的编者除多数是《基础化学》(第4版)的编者外,同时还有上海第二医科大学、中山医科大学、首都医科大学、重庆医科大学、湖北医科大学的教授。在编写过程中,编者们在叙述的科学性和准确性、计算的有效数字位数以及理论与例题、测验题的联系等方面作了很大的努力,但限于时间和水平,书中难免还有缺点和错误,希望读者批评指正。

编 者

1994年9月于成都

# 目 录

|      |                 |     |
|------|-----------------|-----|
| 第一章  | 绪言              | 1   |
| 第二章  | 稀溶液的通性          | 2   |
| 第三章  | 电解质溶液           | 19  |
| 第四章  | 缓冲溶液            | 47  |
| 第五章  | 酸碱滴定法           | 63  |
| 第六章  | 化学反应的能量变化、方向和限度 | 81  |
| 第七章  | 化学反应速率          | 107 |
| 第八章  | 氧化还原与电极电势       | 125 |
| 第九章  | 原子结构和元素周期律      | 145 |
| 第十章  | 共价键与分子间力        | 167 |
| 第十一章 | 配位化合物           | 190 |
| 第十二章 | 可见—紫外分光光度法      | 213 |
| 第十三章 | 胶体溶液            | 227 |
|      | 自我测验题参考答案       | 245 |
| 附录一  | 国际单位制           | 269 |
| 附录二  | 常用的物理常数和单位换算    | 270 |
| 附录三  | 国际相对原子质量表       | 271 |

# 第一章 绪 言

## 基 本 要 求

一、初步了解化学与医学的关系以及基础化学课程在医学教育中的地位和任务。

二、了解基础化学的学习方法。

## 内 容 提 要

(略)

(华西医科大学 杨秀岑)

## 第二章 稀溶液的通性

### 基 本 要 求

一、掌握物质的量、物质的量浓度、摩尔分数、质量摩尔浓度、质量浓度等的定义、表示方法及计算。

二、熟悉稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低的原因和规律。

三、掌握溶液渗透压的概念、计算及其在医学上的意义。

### 内 容 提 要

溶液的性质可分成两类：一类与溶质的本性及溶质与溶剂的相互作用有关，如颜色、体积、导电性等；另一类仅与溶质的颗粒数与溶剂颗粒数的比值有关，而与溶质的本性几乎无关，如溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低以及溶液的渗透压。后一类性质称之为溶液的依数性，在非电解质的稀溶液中，这种依数性呈现出明显的规律，故又称为稀溶液的通性。

### 第一节 溶液组成量度的表示方法



## 一、物质的量和物质的量浓度

### (一) 物质的量

物质的量是法定计量单位中的基本量之一,是表示物质数量的一个物理量,用符号  $n$  表示,单位是摩尔(mol)。其定义如下:“摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与  $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$  的原子数目相等。”在使用上述物理量时,必须注明基本单元。它可以是分子、原子、电子、离子等粒子,也可以是这些粒子的特定组合,如  $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 $n(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$  等,而不能笼统地讲硫酸的物质的量,因为没有指明基本单元。

### (二) 物质的量浓度

物质 B 的浓度是物质 B 的物质的量浓度的简称,符号为  $c_B$ 。其定义为物质的量  $n_B$  除以溶液的体积  $V$ ,即  $c_B = n_B/V$ ,单位为  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ,但常用的是  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  或  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在使用时,同样需注明基本单元。

根据世界卫生组织的提议,凡是已知相对分子质量的物质,其人体内的含量均应用物质的量浓度表示,而对于未知相对分子质量的物质可用质量浓度表示,单位为  $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$  或  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  或  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。质量浓度中,表示溶液体积的单位只能用  $\text{L}^{-1}$ ,而表示质量的单位可以改变。

## 二、摩尔分数、质量摩尔浓度

### (一) 摩尔分数

摩尔分数是物质的量分数的简称。它表示某物质的物质的量与混合物的总物质的量之比,符号为  $x$ 。设某溶液由溶剂 A 和溶质 B 组成,则溶质 B 的摩尔分数为:

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

式中  $n_A$  为溶剂 A 的物质的量,  $n_B$  为溶质 B 的物质的量。同理, 溶剂 A 的摩尔分数  $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ , 显然  $x_A + x_B = 1$ 。

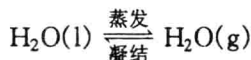
## (二) 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度的定义是溶质的物质的量  $n_B$  除以溶剂的质量  $W(\text{kg})$ , 即  $m = n_B / W$ 。  $m$  为质量摩尔浓度的符号, 单位为  $\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 。

# 第二节 溶液的蒸气压下降

## 一、蒸气压

一定温度下, 将纯水置于一个密闭容器内, 一部分能量较高的水分子将逸出表面成为水蒸气分子, 这称为蒸发; 同时, 也有一部分水蒸气分子撞击水面而成为液态的水分子, 这称为凝结。



当蒸发速率和凝结速率相等, 即液相和气相之间的转变达动态平衡时, 蒸气所具有的压力即为该温度下的饱和蒸气压, 简称蒸气压, 单位为 Pa 或 kPa。由于升高温度有利于水的蒸发, 因此蒸气压随温度的升高而增大。

固态物质直接转变为气态的过程称为升华。这显然表明固态物质也有蒸气压, 但它通常很小。在相同温度下, 蒸气压大的物质称为易挥发性物质, 蒸气压小的物质称为难挥发性物质。

## 二、溶液的蒸气压降低

一定温度下,纯水具有一定的蒸气压,如在水中加入少量难挥发性物质,此时,原来表面为纯水分子所占据的部分液面被溶质分子占据,而溶质分子几乎不挥发,故单位时间内从液相进入气相的水分子数相应减少,达到平衡时,其饱和蒸气压必定小于纯溶剂的蒸气压,即溶液的蒸气压将下降。在图 2-1 中,溶液的蒸气压曲线应该位于纯溶剂(水)的蒸气压曲线下方。很明显,蒸气压下降的数值和单位体积内溶质分子的多少有关,Raoult 根据研究得出下列关系式:

$$p = p^0 x_A \quad (2.1)$$

式中  $p^0$  为纯溶剂的蒸气压,  $p$  为同温度下稀溶液中溶剂的蒸气压,  $x_A$  为溶剂的摩尔分数。当  $x_A = 1$  时,即纯溶剂,此时  $p = p^0$ 。

式(2.1)也可以改写为:

$$\Delta p = K m \quad (2.2)$$

$\Delta p = p^0 - p$ , 即溶液蒸气压的降低值,  $m$  为溶液的

质量摩尔浓度,在一定温度下,对一定的溶剂而言,  $K$  为常数。

式(2.2)表明:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液中,溶液蒸气压的下降与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的种类和本性无关。如相同的质量摩尔浓度的尿素溶

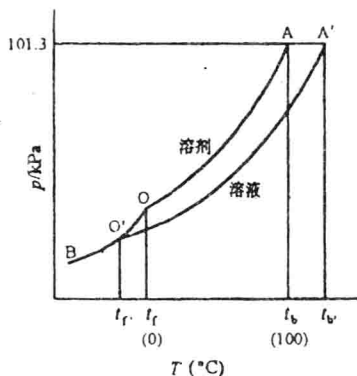


图 2-1 溶液的沸点升高和凝固点降低

液、葡萄糖溶液和蔗糖溶液,这三者的蒸气压降低值应该是相等的。

### 第三节 溶液的沸点升高和凝固点降低

#### 一、溶液的沸点升高

液体的蒸气压与外界的压力相等时的温度称为液体的沸点。外压为 101.3kPa 时的沸点称为正常沸点,通常所指的沸点即为正常沸点。如在 101.3kPa 下水的沸点为 100℃,而在稀溶液中,由于加入了难挥发的溶质,致使溶液的蒸气压下降。从图 2-1 可见,在  $T_b(100^\circ\text{C})$  时溶液的蒸气压和外界压力(101.3kPa)并不相等,只有在大于 100℃ 的某一温度  $T_b'$  时才能相等;换言之,溶液的沸点要比纯溶剂的沸点高。很明显,其升高的数值与溶液的蒸气压下降值成正比,而蒸气压降低又与溶液的质量摩尔浓度成正比,可见沸点升高值也应和溶液的质量摩尔浓度成正比。即:

$$\Delta T_b = T_b' - T_b = K_b \cdot m \quad (2.3)$$

式(2.3)中  $\Delta T_b$  为沸点升高数值,  $m$  为溶质的质量摩尔浓度,  $K_b$  为溶剂的质量摩尔沸点升高常数,其数值随溶剂的不同而不同。如水的  $K_b = 0.512\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而苯的  $K_b = 2.53\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

#### 二、溶液的凝固点下降

物质的凝固点是指在其某外压时,其液相和固相的蒸气压相等并能平衡共存的温度。如在 101.3kPa 外压时,纯水和冰在 0℃ 的蒸气压均为 0.6106kPa, 0℃ 即为水的凝固点。而稀溶液的凝固点通常是指溶液中纯固态溶剂开始析出时的温

度,对于水溶液而言,就是指水开始变成冰析出时的温度。与稀溶液中沸点升高的原因相似,从图 2-1 中可见,在  $0^{\circ}\text{C}$  ( $T_f$ ) 时水溶液的蒸气压曲线  $O'A'$  和冰的蒸气压曲线  $OB$  不能相交,只有在  $0^{\circ}\text{C}$  以下的某一温度  $T_f'$  时才能相交,即在  $0^{\circ}\text{C}$  以下才是溶液的凝固点,显然  $T_f' < T_f$ , 即溶液的凝固点下降了。由于溶液的凝固点下降也是溶液的蒸气压降低所引起的,因此凝固点的降低值也与溶液的质量摩尔浓度  $m$  成正比,即:

$$\Delta T_f = T_f - T_f' = K_f m \quad (2.4)$$

上式中  $\Delta T_f$  为凝固点降低值,应该是正值,  $K_f$  为溶剂的质量摩尔凝固点下降常数,也是溶剂的特征常数,它的数值随溶剂的不同而不同,水的  $K_f = 1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

需注意的是,  $K_b$  和  $K_f$  的物理意义是指溶液的质量摩尔浓度  $m$  趋向于零的极限条件下所引起的  $\Delta T_b/m$  和  $\Delta T_f/m$  之值。如求  $K_b$ , 可根据  $\frac{\Delta T_b}{m} - m$  作图,用外推法求得  $(\frac{\Delta T_b}{m})_{m \rightarrow 0}$  的极限值,即为  $K_b$ 。

由于  $m$  是溶液的质量摩尔浓度,因此可利用式(2.4)求溶质的相对分子质量。设  $W_A$  和  $W_B$  分别为溶剂和溶质的质量,  $M_B$  为溶质的摩尔质量,数值上等于溶质的相对分子质量( $M_r$ )。则有以下关系:

$$M_B = K_f \frac{W_B}{W_A \cdot \Delta T_f} \quad (2.5)$$

显而易见,利用沸点升高也可得到与式(2.5)相似的关系式,从而求得溶质的相对分子质量。但通常同一溶剂  $K_f$  值大于  $K_b$  值,实验测出  $\Delta T_f$  比  $\Delta T_b$  大,误差较小,且高温下某

些生物样品会破坏,因此常利用凝固点降低来测定生物制品的相对分子质量。

## 第四节 溶液的渗透压

### 一、渗透现象和渗透压

若将一蔗糖水溶液与它的纯溶剂(水)用半透膜(只允许溶剂分子通过,而不允许溶质分子通过的薄膜)隔开,不久即可因水透过半透膜进入蔗糖溶液,而使溶液液面升高,这一现象称为渗透现象。

产生渗透现象的原因是:单位体积内纯溶剂中的溶剂分子数大于溶液中的溶剂分子数,在单位时间内,由纯溶剂通过半透膜进入溶液的溶剂分子比由溶液中进入纯溶剂的多,而溶质分子通不过半透膜,致使溶液的液面升高。随着溶液一侧中溶剂分子的增多,静水压力增加,溶液中的溶剂分子加速透过半透膜,直至单位时间内膜两侧透过的溶剂分子数相等,即所谓的渗透平衡。如果膜两侧为浓度不等的两个溶液,溶剂(水)的渗透方向为:从稀溶液向浓溶液渗透。

产生渗透现象的必备条件为:①半透膜的存在;②半透膜两侧的溶液有渗透浓度差。

若用半透膜将溶液同纯溶剂隔开,并在溶液液面上施加一定的压力,恰好能阻止渗透现象的产生,该压力即为渗透压 $\Pi$ ,单位为 Pa 或 kPa。如果膜两侧为浓度不同的两溶液,则相应的压力是两溶液的渗透压之差。

如在溶液液面上施加大于渗透压的外压,则将有溶剂分子由溶液进入溶剂,这过程称为反向渗透。

## 二、溶液的渗透压与浓度、温度的关系

溶液的渗透压  $\Pi$  与溶液的浓度和温度有关,其定量关系(即 van't Hoff 定律)为:

$$\Pi V = nRT \quad \text{或} \quad \Pi = cRT \quad (2.6)$$

式(2.6)中  $n$  为溶液中溶质的物质的量,  $V$  为溶液的体积,  $T$  为绝对温度,  $c$  为溶液的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $R$  为摩尔气体常数。

对稀水溶液而言,溶液的浓度( $c$ )可以认为与质量摩尔浓度( $m$ )相等,因此式(2.6)可改写为:

$$\Pi = mRT \quad (2.7)$$

应该注意,式(2.7)虽与理想气体方程有相似的形式,但在本质上是两个不同的概念。

从式(2.6)可以看出,当温度( $T$ )一定,稀溶液渗透压( $\Pi$ )与溶液的浓度( $c$ )成正比,即只要单位体积内含有相同数目的溶质质点,不管该质点是大分子、小分子,溶液的渗透压是相等的。如温度一定,浓度均为  $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的葡萄糖溶液、蔗糖溶液和尿素溶液,三者的渗透压是相等的。对于强电解质而言,由于强电解质在溶液中完全离解为阳离子和阴离子,因此溶液中的质点数就成倍增加。如  $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液,则  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的总浓度应为  $2 \times 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 所以它的渗透压应为相同浓度的非电解质溶液的二倍。因此,可将式(2.6)改写为:

$$\Pi = icRT \quad (2.8)$$

理论上认为 NaCl 溶液  $i=2$ ,  $\text{CaCl}_2$  溶液  $i=3$  等。

$$\text{同理} \quad \Delta T_b = iK_b \cdot m \quad (2.9)$$

$$\Delta T_f = iK_f \cdot m \quad (2.10)$$

以上讨论的非电解质稀溶液的四个性质可以相互联系如下:

$$m = \frac{\Delta p}{K} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\Pi}{RT} \quad (2 \cdot 11)$$

生物体液的渗透压通常是通过测定其凝固点降低值而推算得到的。

### 三、渗透压在医学上的意义

#### (一) 渗透浓度

在溶液中能产生渗透效应的溶质粒子(分子、离子)统称为渗透活性物质。医学上常用渗透浓度来间接表示溶液渗透压的大小,它定义为渗透活性物质的物质的量除以溶液的体积,单位为  $\text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (渗量  $\cdot \text{升}^{-1}$ ) 或  $\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (毫渗量  $\cdot \text{升}^{-1}$ )。它也反映了每升溶液中所含渗透活性物质的总质点数。

渗透浓度可根据物质的量浓度来计算,计算过程中还应将非电解质和电解质加以区别。如:  $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (蔗糖)  $= 0.1 \text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 100 \text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , 而  $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} = 0.1 \text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}^+ + 0.1 \text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  总的渗透浓度可表示为  $0.2 \text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1} = 200 \text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同理,  $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  的总渗透浓度可表示为  $0.3 \text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1} = 300 \text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

如果溶液的组成量度不是以物质的量浓度表示,而是用质量浓度表示,则在计算时一般应先换算成物质的量浓度,再换算成渗透浓度。

#### (二) 等渗、高渗和低渗溶液



溶液渗透压的高低是相对的。医学上是以前人血的渗透压作为标准,其它溶液与它相比,渗透压与血浆渗透压基本相等的溶液称为**等渗溶液**;高于血浆渗透压的溶液为**高渗溶液**;低于血浆渗透压的溶液为**低渗溶液**。临床上规定渗透浓度为 $280 \sim 320 \text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液为等渗溶液。

若将红细胞放入高渗溶液(如  $20 \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  溶液)中,由于细胞膜是半透膜,因此红细胞中的水份将进入高渗溶液,致使细胞皱缩,反之,将红细胞放入低渗溶液(如  $1.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  溶液)中,则水大量进入红细胞,最后导致溶血。而放入等渗溶液(如  $9.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  溶液)中,红细胞形态则不发生变化。

### (三) 晶体渗透压和胶体渗透压

血浆中含有大分子物质(如蛋白质)和小分子物质(如  $\text{KCl}$ 、葡萄糖等),两者均能产生渗透压,前者产生的称为**胶体渗透压**,后者产生的称为**晶体渗透压**。由于血浆中小分子物质产生的质点数远大于大分子物质的质点数,故晶体渗透压大于胶体渗透压。但两者所起的生理功能不同,胶体渗透压对于调节血浆和细胞间液之间水的转移起重要作用,而晶体渗透压对于调节细胞间液和细胞内液之间的水的转移起重要作用。

## 例 题 分 析

[例 2-1] 100g 浓硫酸中含纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95.0g,将此 100g 浓硫酸加入 400g 水中,混合后溶液密度为  $1.13 \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,计算此溶液的质量摩尔浓度、物质的量浓度和摩尔分数 [ $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0$ ]。