

全国普通高等教育临床医学专业“5+3”十二五规划教材

基础化学学习指导

供临床医学、全科医学、基础医学、预防医学、口腔医学、
医学影像学、药学、医学检验学、麻醉学和护理学等专业用

主编 黄锁义

江苏科学技术出版社

基础化学学习指导

供临床医学、全科医学、基础医学、预防医学、口腔医学、
医学影像学、药学、医学检验学、麻醉学和护理学用

主 编 黄锁义

副 主 编 李俊波

编 委 (按姓氏笔画排序)

冯宁川(宁夏医科大学)

刘丽艳(承德医学院)

孙 莲(新疆医科大学)

孙立平(泰山医学院)

孙莹莹(沈阳医学院)

李俊波(长治医学院)

杨金香(长治医学院)

张 娟(宁夏医科大学)

张万明(河北北方学院)

陆海峰(右江民族医学院)

赵文华(首都医科大学)

贺艳斌(长治医学院)

黄锁义(右江民族医学院)

董 建(泰山医学院)

图书在版编目 (CIP) 数据

基础化学学习指导 / 黄锁义主编. —南京: 江苏科学技术出版社, 2013. 8

全国普通高等教育临床医学专业“5+3”十二五规划教材

ISBN 978-7-5537-1803-3

I. ①基… II. ①黄… III. ①化学—医学院校—教学参考资料 IV. ①06

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第193586号

基础化学学习指导

主 编	黄锁义
责任编辑	周 骋 徐祝平
特约编辑	李辉芳
责任校对	郝慧华
责任监制	曹叶平 方 晨

出版发行	凤凰出版传媒股份有限公司 江苏科学技术出版社
出版社地址	南京市湖南路1号A楼, 邮编: 210009
出版社网址	http://www.pspress.cn
经 销	凤凰出版传媒股份有限公司
印 刷	江苏凤凰数码印务有限公司

开 本	880 mm×1 230 mm 1/16
印 张	6.5
字 数	190 000
版 次	2013年8月第1版
印 次	2013年8月第1次印刷

标 准 书 号	ISBN 978-7-5537-1803-3
定 价	17.00元

图书若有印装质量问题, 可随时向我社出版科调换。

出版说明

为了全面提高我国普通高等教育医药卫生类专业人才的培养质量,深入贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010~2020)》以及服务于医疗教育体系的改革,深入贯彻教育部、卫生部2011年12月联合召开的“全国医学教育改革工作会议”精神,通过全面实施以“5+3”为重点的临床医学教育综合改革方案,进一步深化和推进医学教育深层次改革和发展,通过全面推进临床医学专业课程体系及教育体系的改革和创新,推动临床医学教育内容及教学方法改革和创新,进一步更好地服务教学、指导教学、规范教学,实现临床医学教学质量全面提高,培养高层次、高水平、应用型的卓越医学人才,从而适应我国医疗卫生体制改革和发展的需要,凤凰出版传媒集团江苏科学技术出版社作为长期从事教育出版的国家一级出版社,于2012年1月组织全国50多家高等医学院校开发了国内第一套临床医学专业“5+3”十二五规划教材。

该套教材包括基础课程、专业课程46种,部分教材还编写了相应的配套教材。其编写特点如下:

1. 突出“5+3”临床医学专业教材特色 这套教材紧扣“5+3”临床医学专业的培养目标和专业认证标准,根据“四证”(本科毕业证、执业医师资格证、住院医师规范化培训证和硕士研究生毕业证)考核要求,紧密结合教、学、临床实践工作编写,由浅入深、知识全面、结构合理、系统完整。全套教材充分突出了“5+3”临床医学专业知识体系,渗透了“5+3”临床医学专业人文精神,注重体现素质教育和创新能力与实践能力的培养,反映了“5+3”临床医学专业教学核心思想和特点。

2. 体现教材的延续性 本套教材仍然坚持“三基”(基础理论、基本知识、基本技能)、“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性、适用性)、“三特定”(特定的对象、特定的要求、特定的限制)的原则要求。同时强调内容的合理安排,深浅适宜,适应“5+3”本科教学的需求。

3. 体现当代临床医学先进发展成果的开放性 这套教材汲取了国内外最新版本相关经典教材的新内容,借鉴了国际先进教材的优点,结合了我国现行临床实践的实际情况和要求,并加以创造性地利用,反映了当今医学科学发展的新成果。

4. 强调临床应用性 为加快专业学位教育与住院医师规范化培训的紧密衔接,教材加强了基础与临床的联系,深化学生对所学知识的理解,实现早临床、多临床、反复临床的理念。

5. 强调了全套教材的整体优化 本套教材不仅追求单本教材的系统 and 全面,更是强调了全套教材的整体优化,注意到了不同教材内容的联系和衔接,避免遗漏和重复。

6. 兼顾教学内容的包容性 本套教材的编者来自全国几乎所有省份,教材的编写,兼顾了不同类型学校和地区的教学要求,内容涵盖了临床执业医师资格考试的基本理论大纲的知识点,可供全国不同地区不同层次的学校使用。

7. 突出教材个性 本套教材在保证整体优化的前提下,强调了个教材的个性,技能性课程突出了技能培训;人文课程增加了知识拓展;专业课程则增加了案例导入和案例分析。

8. 各科均根据学校的实际教学时数编写,文字精炼,利于学生对重要知识点的掌握。

9. 在不增加学生负担的前提下,根据学科需要,部分教材采用彩色印刷,以提高教材的成书品质和内容的可读性。

这套教材的编写出版,得到了广大医学院校的大力支持,作者均来自各学科教学一线,具有丰富的临床、教学、科研和写作经验。相信本套教材的出版,必将对我国当下临床医学专业“5+3”教学改革和专业人才培养起到积极的推动作用。

全国普通高等教育临床医学专业“5+3”十二五规划教材

医学导论		睦建	主 编	诊断学		魏武	郑文芝	主 编
基础化学		杨金香	主 编	医学影像学			李坤成	主 编
有机化学	周健民	黄祖良	主 编	临床麻醉学			晁储璋	主 编
生物化学	黄忠仕	翟静	主 编	全科医学概论			谢波	主 编
医学分子生物学		武军驻	主 编	内科学		雷寒	王庸晋	主 编
医学细胞生物学		苗聪秀	主 编	外科学		康骅	薛昊昱	主 编
医学物理学		甘平	主 编	妇产科学		段涛	胡丽娜	主 编
医学伦理学		陈颢	主 编	儿科学			于洁	主 编
医学心理学		杜玉凤	主 编	中医学			黄岑汉	主 编
生理学	白波	杜友爱	主 编	皮肤性病学		何黎	金哲虎	主 编
组织学与胚胎学	苏衍萍	王春艳	主 编	康复医学		李雪斌	陈翔	主 编
病理生理学	商战平	王万铁	主 编	神经病学			沈霞	主 编
病理学	盖晓东	李伟	主 编	精神病学			王克勤	主 编
药理学	董志	毛新民	主 编	眼科学			吕帆	主 编
人体寄生虫学		李士根	主 编	口腔医学			邓锋	主 编
医学微生物学	于爱莲	吕厚东	主 编	耳鼻咽喉头颈外科学			龚树生	主 编
医学免疫学		宋文刚	主 编	传染病学			周智	主 编
临床药理学		许小林	主 编	临床流行病学			冯向先	主 编
核医学		段炼	主 编	急诊与灾难医学			廖品琥	主 编
医学统计学		景学安	主 编	局部解剖学实践指导及习题集		黄秀峰	吴洪海	主 编
卫生法学	徐晨	蒲川	主 编	人体寄生虫学学习指导			李士根	主 编
流行病学		毛淑芳	主 编	医学物理学学习指导			甘平	主 编
预防医学		喻荣彬	主 编	医学物理学实验		张翼	罗亚梅	主 编
法医学		邓世雄	主 编	眼科学学习指导			吕帆	主 编
系统解剖学	李富德	朱永泽	主 编	有机化学学习指导		周健民	黄祖良	主 编
局部解剖学	吴洪海	黄秀峰	主 编	基础化学学习指导			黄锁义	主 编

前言

为了全面提高我国普通高等医学教育医药卫生类专业人才的培养,深入落实国家中长期(2010~2020年)教育改革和发展规划纲要以及服务医疗教育体系的改革,深入贯彻教育部、卫生部联合召开的第二次全国医学教育改革工作会议精神,通过全面实施以“5+3”为重点的临床医学教育综合改革方案,进一步深化和推进医学教育深层次改革和发展,通过全面推进临床医学专业课程体系及教材体系的改革和创新,推动临床医学教育内容及教学方法改革和创新,进一步更好地服务教学、指导教学、规范教学,实现临床医学教育质量全面提高,培养高层次、高水平、应用型的卓越医学人才,以适应我国医疗卫生体制改革和发展的需要。

为此我们编写了《基础化学学习指导》,其特点是具有科学性、先进性、适用性,具有鲜明的以“5+3”为重点的临床医学教育特色。本书是全国普通高等教育临床医学专业“5+3”十二五规划教材《基础化学》(杨金香主编,江苏科学技术出版社,2013年5月版)的配套学习指导书。

《基础化学学习指导》共分三部分。第一部分为基础部分,依据教学大纲,提出了对每个章节的学习要求和内容提要,给出了例题分析和自测题。第二部分为综合测试题,这些测试题既强化平时所学知识,也可作为考前复习参考书。第三部分为参考答案。

本书共13章:第1章绪论、第7章化学反应速率(长治医学院 杨金香);第2章稀溶液的依数性(沈阳医学院 孙莹莹);第3章电解质溶液(右江民族医学院 陆海峰);第4章缓冲溶液(右江民族医学院 黄锁义);第5章胶体溶液(承德医学院 刘丽艳);第6章化学热力学基础(长治医学院 贺艳斌);第8章氧化还原反应和电极电势(首都医科大学 赵文华);第9章原子结构与元素周期律(河北北方学院 张万明);第10章共价键和分子间作用力(泰山医学院 董建、孙立平);第11章配位化合物(宁夏医科大学 张娟、冯宁川);第12章滴定分析(新疆医科大学 孙莲);第13章常用仪器分析方法简介(长治医学院 李俊波)。综合测试题由编委们根据多年教学实践和积累精心选编。

感谢凤凰出版传媒集团、江苏科学技术出版社、江苏大学和其他编委所在院校领导对本书出版的热情关怀和大力支持!

我们的目标是奉献给大家一本与教材配套的同时又可独立使用的学习辅导书,但因编辑任务重,难免出现错误和不当之处,敬请各位读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第二章 稀溶液的依数性	3
第三章 电解质溶液	7
第四章 缓冲溶液	15
第五章 胶体溶液	20
第六章 化学热力学基础	24
第七章 化学反应速率	29
第八章 氧化还原反应和电极电势	33
第九章 原子结构和元素周期律	39
第十章 共价键和分子间作用力	44
第十一章 配位化合物	49
第十二章 滴定分析	52
第十三章 常用仪器分析方法简介	57
综合测试题 I	60
综合测试题 II	63
综合测试题 III	67
综合测试题 IV	70
综合测试题 V	73
参考答案	76
参考文献	97

第一章

绪论

一、学习要求

1. 掌握:物质的量和有效数字的概念。
2. 熟悉:有效数字的计算方法。
3. 了解:基础化学的基本内容、其与医学的关系以及学习方法。

二、内容提要

化学是在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的自然科学。基础化学的任务是使学生获得学习医学和从事生物医学研究所必需的化学基本理论、基本知识和基本技能,为学习后续课程打下基础,同时培养学生提出问题、分析问题和解决问题的能力,并使学生逐步树立辩证唯物主义观点和养成科学的思维方法。

基础化学是一门以实验为基础的学科,实验课是基础化学课程的重要组成部分。实验课中首先遇到的问题之一是一个体系中含物质多少的问题,一般用物质的物质的量来衡量。物质 B 的物质的量用符号 n_B 表示,其基本单位是摩尔,单位符号为 mol。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。

在表达实验结果时,所用的数据不仅要反映测量值的大小,还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,它是指在实际工作中能测量到的具有实际意义的数字,包括测得的全部准确数字和一位可疑数字。有效数字反映了所用仪器实际达到的精度。记录实验数据和表示计算结果时应保留几位数字,一定要根据测定方法和所用仪器的精度来决定。

为了使修约误差最小,采用“四舍六入五成双”法进行有效数字的修约。在进行有效数字修约时,要一次修约到所需位数。

几个数相加或相减时,应以原始数据中小数点后位数最少的数为依据。几个数据相乘除时,应以原始数据中有效数字位数最少的那个数为依据。

三、例题分析

例 1-1 医学及医学相关专业学习化学无用吗?

解 各门学科正以前所未有的速度相互渗透着。化学作为二十一世纪的基础学科和中心学科的地位越来越重要,历来是医学、药学和生物学的重要支柱,对医学和药学的发展和影响怎么高度评价和形容都不过分。二十一世纪的医学,应属于分子医学。假若你不懂化学,能很好地解决二十一世纪所面临的医学问题吗?能成为一个在国家乃至在世界有影响的医学人才吗?一定要消除学习化学对医学无用的思想,不然的话,对本门课及后继课的损失是很重的,对今后发展的负面影响是很大的,千万不能掉以轻心。

例 1-2 怎样学好基础化学?

解 “兴趣是最好的老师”。要学好一门课,就必须对它产生浓厚的兴趣,它是求知的源泉、学习的动力、疲劳的减缓剂和成绩的催化剂。要制订详尽的学习计划,并不断加以调整。处理好预习、听课、复习和总复习的关系。注意端正学习态度,改进学习方法。注意能力锻炼、发展和提高。总之,要拿出一定时间,付出一定劳动,进行分类、归纳,反复对知识进行由表及里地强化,做到“既见树木,又见森林”。这样,对理解概念、掌握知识和参加考试等大有裨益,基础化学一定能取得好成绩。

(杨金香)

第二章

稀溶液的依数性

一、学习要求

1. 掌握:稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低的概念及计算、溶液渗透压和渗透浓度的计算。
2. 熟悉:渗透压在医学中的应用。
3. 了解:稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低的原因。

二、内容提要

1. 蒸气压 物质由液相转变为气相的过程称为蒸发;物质由气相转变为液相的过程称为凝结;当液相的蒸发速率与气相的凝结速率相等时,液相与气相达到平衡。在一定温度下,与液体达到平衡的蒸气称为饱和蒸气。饱和蒸气所具有的压力称为饱和蒸气压,简称蒸气压。

在温度一定时,蒸气压的大小与液体的本性有关,不同物质的蒸气压不同。

2. 溶液的蒸气压下降——Raoult 定律

Raoult 定律指出:难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压与溶剂摩尔分数的乘积:

$$p = p^0 x_A \quad (2-1)$$

对于由一种溶质和一种溶剂组成的稀溶液,Raoult 定律又可以表示为:

$$\Delta p = p^0 x_B \quad (2-2)$$

式(2-2)也可以改写成:

$$\Delta p = p^0 M_A b_B = K b_B \quad (2-3)$$

即一定温度下,稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。

3. 溶液的沸点升高 液体的沸点是指液体的蒸气压等于外界压力时的温度,液体的正常沸点指外压为 101.3 kPa 时的沸点。

液体的沸点与外界压力有关,外压越大,沸点越高。

难挥发性非电解质稀溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点,这一现象称为溶液的沸点升高。

溶液沸点升高的原因是溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压。根据 Raoult 定律,溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比,因此溶液的沸点升高也与溶质的质量摩尔浓度成正比:

$$\Delta T_b = K' K b_B = K_b b_B \quad (2-4)$$

对于电解质稀溶液,式(2-4)可改写为:

$$\Delta T_b = i K_b b_B \quad (2-5)$$

4. 溶液的凝固点降低 凝固点是物质的固相纯溶剂的蒸气压与它的液相蒸气压相等时的温度。

难挥发性非电解质溶液的凝固点总是比纯溶剂凝固点低。这一现象被称为溶液的凝固点降低。

溶液的凝固点降低是由溶液的蒸气压下降引起的,且与蒸气压下降成正比。因此,溶液的凝固点降低也与溶质的质量摩尔浓度成正比:

$$\Delta T_f = K'' K b_B = K_f b_B \quad (2-6)$$

对于电解质稀溶液,式(2-6)可改写为:

$$\Delta T_f = iK_f b_B \quad (2-7)$$

5. 溶液的渗透压力 溶剂分子通过半透膜进入到溶液中的过程,称为渗透作用。将纯水与溶液或浓度不同的两种溶液用半透膜隔开时,都会产生渗透作用。

产生渗透作用必须具备的条件是:一是有半透膜存在;二是半透膜两侧的渗透浓度不同。渗透方向是溶剂分子从纯溶剂通过半透膜进入溶液,或由低渗溶液进入高渗溶液。

将纯溶剂与溶液以半透膜隔开时,为维持渗透平衡所需要加给溶液的额外压力,称为溶液的渗透压力。

6. 溶液的渗透压力与浓度和温度的关系 溶液的渗透压力与溶液的浓度和温度有关。Van't Hoff 提出,难挥发性非电解质稀溶液的渗透压力可用与理想气体状态方程相似的方程表示:

$$\Pi = c_B RT \quad (2-8)$$

7. 渗透压力在医学上的意义 渗透浓度定义为渗透活性物质的物质的量除以溶液的体积,用符号 c_{os} 表示。

对于非电解质溶液,溶液的渗透浓度等于溶液的物质的量浓度;对于强电解质溶液,溶液的渗透浓度等于溶质离子的总浓度。

在相同温度下,渗透压力相等的溶液称为等渗溶液;渗透压力不相等的溶液,相对而言,渗透压力高的称为高渗溶液,渗透压力低的则称为低渗溶液。医学上溶液的等渗、低渗和高渗是以血浆的渗透压力为标准来衡量的,临床上规定,凡渗透浓度在 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内的溶液称为等渗溶液;渗透浓度低于 $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为低渗溶液;渗透浓度高于 $320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为高渗溶液。

血浆的渗透压力由两部分产生,大分子物质(如蛋白质)产生的渗透压力称为胶体渗透压力,小分子物质(如 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 等)产生的渗透压力称为晶体渗透压力。胶体渗透压力调节血浆与细胞间液之间的水平衡,维持血容量;而晶体渗透压力则调节细胞间液与细胞内液之间的水平衡。

三、例题分析

例 2-1 将 0.638 g 尿素溶于 250 g 水中,测得此溶液的凝固点降低值 ΔT_f 为 0.079 K ,试求尿素的相对分子质量。

解 水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,根据式(2-9)有

$$M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{0.638 \text{ g}}{0.079 \text{ K} \times 250 \text{ g}} \times 1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以尿素的相对分子质量为 $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 2-2 将 1.00 g 血红素溶于适量水中,配制成 100 ml 溶液,在 293.15 K 时,测得溶液的渗透压力为 0.366 kPa ,试求血红素的相对分子质量。

$$\text{解 } M(\text{血红素}) = \frac{1.00 \text{ g} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}{0.366 \text{ kPa} \times 0.100 \text{ L}} = 6.66 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以血红素的相对分子质量为 $6.66 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 2-3 低分子量淀粉的分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,其中 $n = 2.00 \times 10^2$ 。若称取 0.798 g 的此淀粉溶解在水中,配成 100.0 ml 溶液,求溶液在 25°C 时的渗透压力。

解 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 的摩尔质量为 $32400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,则

$$c[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{200}] = \frac{n}{V} = \frac{0.798 \text{ g}}{32400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ L}} = 2.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液在 25°C 时的渗透压力为 $2.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

自 测 题

(一) 判断题

1. 所有非电解质的稀溶液, 均具有稀溶液的依数性。 ()
2. 难挥发性非电解质溶液的蒸气压实际上是溶液中溶剂的蒸气压。 ()
3. 难挥发非电解质稀溶液的依数性不仅与溶质种类有关, 而且与溶液的浓度成正比。 ()
4. 溶剂通过半透膜进入溶液的单方向扩散现象称为渗透现象。 ()
5. $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖溶液和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的甘油溶液的渗透压相等。 ()
6. 由于乙醇比水易挥发, 所以在相同温度下, 乙醇的蒸气压大于水的蒸气压。 ()
7. 溶剂中加入难挥发性溶质之后, 溶液的蒸气压总是降低, 沸点总是升高。 ()
8. 对于难挥发性溶质的稀溶液, 依数性 ($\Delta T_b = K_b \times b$) 中的 b 指溶液中溶质质点的质量摩尔浓度的总和。 ()
9. 有一稀溶液浓度为 C , 沸点升高值为 ΔT_b , 凝固点降低值为 ΔT_f , 则 ΔT_b 必大于 ΔT_f 。 ()
10. 将相同质量的葡萄糖和尿素分别溶解在 100 g 水中, 则形成的两份溶液在温度相同时的 Δp 、 ΔT_f 、 ΔT_b 、 Π 均相同。 ()

(二) 选择题

1. 下列说法不正确的是 ()
 - A. 当液体与蒸气处于平衡时, 蒸气的压力成为该液体的饱和蒸气压
 - B. 液体混合物的蒸气压等于各纯组分的蒸气压之和
 - C. 稀溶液中某一液体组分的蒸气压等于它在相同温度下的饱和蒸气压与其在溶液中的摩尔分数之积
 - D. 蒸气压大小与容器直径大小有关
2. 将 18.6 g 某非电解质溶于 250 g 水中, 若溶液凝固点为 -0.744°C , 则该溶质的相对分子质量为 ()
 - A. 186
 - B. 93.0
 - C. 298
 - D. 46.5
3. 在 100 g 水中溶解 6.0 g 某非电解质 ($M=60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 则在 101.325 kPa 时, 此溶液的沸点为 ()
 - A. 0.51°C
 - B. 100.51°C
 - C. 99.49°C
 - D. 101.86°C
4. 将 1.00 g 硫溶于 20.0 g 萘 ($K_f=6.8 \text{ K} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) 中, 溶液的凝固点较纯萘 (80°C) 低 1.30°C , 则此时硫的分子式接近 ()
 - A. S_2
 - B. S_4
 - C. S_6
 - D. S_8
5. 常压下, 难挥发物质的水溶液沸腾时, 其沸点 ()
 - A. 100°C
 - B. 高于 100°C
 - C. 低于 100°C
 - D. 无确定关系
6. 在 1 L 水中溶有 0.01 mol 的下列物质的水溶液中, 沸点最高的是 ()
 - A. MgSO_4
 - B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
 - C. CH_3COOH
 - D. K_2SO_4
7. 下列 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液的凝固点最高的是 ()
 - A. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的水溶液
 - B. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的水溶液
 - C. 萘 (C_{10}H_8) 的苯溶液
 - D. NaCl 的水溶液
8. 在相同温度下下列溶液渗透压力最大的是 ()
 - A. $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - B. $c[(1/2)\text{Na}_2\text{CO}_3]=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. $c[(1/3)\text{Na}_3\text{PO}_4]=0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

D. $c(\text{NaCl})=0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

9. 今有一氯化钠溶液,测得凝固点为 $-0.26\text{ }^{\circ}\text{C}$,下列说法正确的是 ()

A. 此溶液的渗透浓度为 $140\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

B. 此溶液的渗透浓度为 $280\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

C. 此溶液的渗透浓度为 $70\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

D. 此溶液的渗透浓度为 $7153\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

10. 欲使同温度的 A、B 两种稀溶液间不发生渗透,应使两溶液(A、B 中的基本单元均以溶质的分子化学式表示) ()

A. 质量摩尔浓度相同

B. 物质的量浓度相同

C. 质量浓度相同

D. 渗透浓度相同

(三) 填空题

1. 关于拉乌尔定律所讨论的依数性适用于_____、_____的稀溶液。

2. 稀溶液的依数性包括_____、_____和_____。

3. 产生渗透现象的必备条件是_____和_____;水的渗透方向为_____或_____。

4. 正常人血浆渗透压为_____,相当于血浆的渗透浓度为_____。

5. 把红细胞置于低渗溶液中,就可能发生_____现象;置于高渗溶液中,则可能发生_____现象。

6. 1000 g 水中溶解 0.1 mol NaCl 的水溶液与 1000 g 水中溶解 0.1 mol 葡萄糖的水溶液,在 101.3 kPa,都_____ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,但葡萄糖的水溶液比 NaCl 水溶液要低。

7. _____的 NaCl 溶液与血浆等渗。

8. 影响溶液渗透压的因素是_____和_____。

9. _____的葡萄糖溶液能使红细胞发生皱缩。

10. $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 NaCl 溶液和葡萄糖溶液的渗透压均为 770 kPa,则两溶液的物质的量浓度的关系是_____。

(四) 问答题

1. 什么是拉乌尔定律? 在水中加入少量的葡萄糖后,凝固点将如何变化? 为什么?

2. 在淡水中游泳,为何眼睛会红肿、疼痛?

(五) 计算题

1. 将 2.80 g 难挥发性物质溶于 100 g 水中,该溶液在 101.3 kPa 下,沸点为 $100.51\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。求该溶质的相对分子质量和此溶液的凝固点。 $(K_b=0.512\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}, K_f=1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$

2. 100 ml 水溶液中含有 2.00 g 白蛋白, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时此溶液的渗透压力为 0.717 kPa,求白蛋白的相对分子质量。

3. 有几种昆虫能够耐寒,是由于这些昆虫的血液中含有大量甘油,已知某种寄生黄蜂的血液中甘油的质量分数大约为 0.30,试估算这种黄蜂血液的凝固点。

(孙莹莹)

第三章

电解质溶液

一、学习要求

1. 掌握:酸碱质子理论、酸碱定义、共轭酸碱对、酸碱的强度;酸碱解离常数及其应用,共轭酸碱对 K_a 与 K_b 关系;一元弱酸弱碱、多元弱酸弱碱和两性物质等水溶液中 pH 的计算;难溶电解质的溶度积常数 K_{sp} 的表达式,溶度积和溶解度的关系及其计算;离子积定义和溶度积规则涵义,应用浓度积规则判断沉淀的生成、溶解及沉淀的先后次序。

2. 熟悉:强电解质理论、强电解质溶液表观解离度和活度、离子强度等概念;酸碱在水溶液中的质子转移平衡;水的离子积及水溶液的 pH 值的表达;酸碱溶液的同离子效应和盐效应。

3. 了解:活度因子及其计算;人体各种体液的 pH;难溶电解质的同离子效应和盐效应。

二、内容提要

(一) 强电解质溶液理论

1. 强电解质和解离度 电解质是指在水溶液中或在熔融状态下能导电的化合物,可分为强电解质和弱电解质两类。在水溶液中能完全解离成离子的化合物是强电解质,而在水溶液中大部分是以分子的形式存在,只有部分解离成离子是弱强电解质,电解质的解离程度可以定量用解离度来表示:

$$\alpha = \frac{\text{已解离的分子数}}{\text{原有分子总数}} \quad (3-1)$$

解离度的单位为 1,习惯上也可以用百分率表示。

2. 强电解质理论要点 强电解质在水溶液中完全解离,但表观解离度却不是 100%,这是由于电解质离子相互作用,在溶液中形成离子氛和离子对,使离子不能完全自由发挥应有效能。

3. 离子的活度和离子强度 活度用 a_B 表示。它是电解质溶液中实际能起作用的离子浓度。

$$a_B = \gamma_B \cdot b_B / b^0 \quad (3-2)$$

式中 γ_B 称为溶质 B 的活度因子。一般来说,由于 $a_B < b_B$,故 $\gamma_B < 1$ 。溶液愈稀,离子间的距离愈大,离子间的牵引作用愈弱,离子氛和离子对出现的机会愈少,活度和浓度的差别就愈小。 γ_B 与离子强度有关。

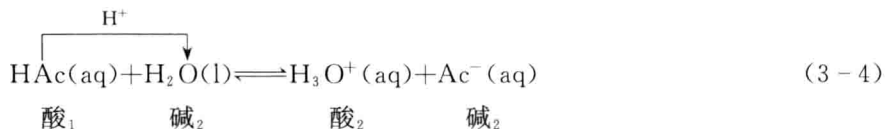
$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 \quad (3-3)$$

离子强度 I 反映溶液中离子间作用力的强弱, I 值越大,离子间的作用力越大,活度因子 γ_B 就越小;反之, I 值越小,离子间的作用力越小,活度因子 γ_B 就越大。

(二) 酸碱质子理论

1. 酸碱的概念 凡能给出质子(H^+)的物质都是酸,凡能接受质子的物质都是碱。即能接受质子又能给出质子的物质称为两性物质。酸释放一个质子后形成其共轭碱,碱结合一个质子后形成其共轭酸,这种酸失去质子的反应或碱得到质子的反应称为酸碱半反应。酸碱半反应两边的酸碱物质组成共轭酸碱对。酸比它的共轭碱只多一个质子。

2. 酸碱反应的实质 酸碱反应是两个酸碱半反应的结合,实质是两对共轭酸碱对之间的质子传递反应。



3. 酸碱强度 酸给出质子的能力越强,酸性越强,而其共轭碱的碱性越弱;反之,酸越弱,其共轭碱的碱性则越强。在酸碱反应中存在着争夺质子的过程,其结果必然是



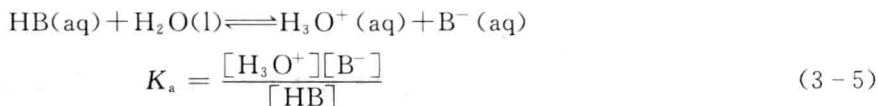
(三) 水溶液中质子转移平衡

1. 水的质子自递和溶液的 pH 值 水是一种两性物质,在水分子间发生的质子传递反应称为水的质子自递反应,达到平衡时, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ 称为水的离子积, 25°C 时为 1.0×10^{-14} , 100°C 时为 5.44×10^{-13} 。

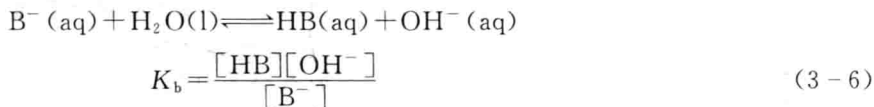
pH 是 H_3O^+ 离子活度的负对数, $\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$ 。pOH 是 OH^- 离子浓度的负对数, $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$ 。在 25°C 时,水溶液中 $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故有 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ 。当溶液中 H_3O^+ 浓度为 $10^{-14} \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, pH 范围在 1~14 之间。

2. 弱酸、弱碱的解离平衡及其平衡常数 弱酸、弱碱在水溶液中只有部分解离成离子,其解离过程是可逆的,在溶液中存在解离平衡,称为酸碱解离平衡,可用解离平衡表示。

在水溶液中,弱酸 HB 在水中的解离平衡为



类似地,碱 B^- 在水溶液中有下列平衡



K_a 是水溶液中酸强度的量度,它的大小表示酸在水中释放质子能力的大小, K_a 值愈大,酸性愈强,反之亦然。 K_b 值的大小同样可以表示该碱在水中接受质子能力的大小, K_b 值愈大,碱性愈强。

3. 共轭酸碱解离常数的关系 在水溶液中,共轭酸碱对 (HB 与 B^-) 之间存在 $K_a \cdot K_b = K_w$ 。 K_a 与 K_b 成反比,说明酸愈弱,其共轭碱愈强;碱愈弱,其共轭酸愈强。

多元酸或多元碱在水中的质子传递反应是分步进行的,情况复杂。例如 H_3PO_4 , 其质子传递分三步进行,每一步都有相应的质子传递平衡,其 $K_{b3} = K_w / K_{a1}$, $K_{b2} = K_w / K_{a2}$, $K_{b1} = K_w / K_{a3}$ 。

4. 酸碱平衡的移动 改变弱酸或弱碱的浓度会使酸碱解离平衡发生移动。在一定温度下,弱酸的解离度 α 随溶液的稀释而增大,这称为稀释定律。酸或碱的解离平衡常数与浓度和解离度的关系

$$\text{为 } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}。$$

在弱酸或弱碱的水溶液中,加入与易溶强电解质,生成与弱酸或弱碱的解离相同的离子,使弱酸或弱碱的解离度降低的现象称为同离子效应。

在弱电解质中加入不含相同离子的易溶强电解质,其解离度略有增大的现象称为盐效应。产生同离子效应时,必然伴随盐效应,但同离子效应的影响比盐效应要大得多,所以一般情况下,不考虑盐效应的影响。

(四) 酸碱溶液 pH 的计算

1. 一元弱酸或弱碱溶液 一元弱酸或弱碱水溶液 pH 的计算,在误差允许范围内,可运用简化公式来计算。

$$\text{一元弱酸溶液,当 } K_a \cdot c_a \geq 20 K_w, \text{ 且 } c_a/K_a \geq 500 \text{ 时, } [H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} \quad (3-7)$$

$$\text{一元弱碱溶液,当 } K_b \cdot c_b \geq 20 K_w, \text{ 且 } c_b/K_b \geq 500 \text{ 时, } [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} \quad (3-8)$$

对于离子型弱酸(即强酸弱碱盐,如 NH_4Cl 等)或离子型弱碱(强碱弱酸盐,如 $NaAc$ 、 Na_2CO_3 等)溶液的 pH 计算方法与弱酸弱碱的计算相同。

2. 多元酸碱溶液 当多元弱酸的 $K_{a1} \gg K_{a2}$ 时,可当一元弱酸处理,求 $[H_3O^+]$ 。多元弱酸的第二步质子传递平衡所得的共轭碱的浓度近似等于 K_{a2} ,与酸的浓度关系不大。多元弱酸第二步及以后各步的质子传递平衡所得的相应共轭碱的浓度都很低。

多元弱碱在溶液中的分步解离与多元弱酸相似,根据类似的条件,可按一元弱碱溶液计算其 $[OH^-]$ 。

3. 两性物质溶液 按照酸碱质子理论,即能给出质子又能接受质子的物质称为两性物质。常见的两性物质有三种类型:① 两性阴离子,如 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} ;② 阳离子酸和阴离子碱组成的两性物质(弱酸弱碱盐),如 NH_4Ac ;③ 氨基酸型两性物质(以 $NH_3^+ - CHR - COO^-$ 为代表)。

当 $c \cdot K_a > 20K_w$, 且 $c > 20 K_a'$ 时,

$$[H^+] = \sqrt{K_a K_a'} \quad (3-9)$$

$$\text{或 } pH = \frac{1}{2}(pK_a + pK_a') \quad (3-10)$$

(五) 难溶强电解质的沉淀溶解平衡

1. 溶度积和溶度积规则

(1) 溶度积:难溶电解质的沉淀溶解达到平衡时,对于 A_aB_b 型的难溶电解质



$$S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{a^a \cdot b^b}}$$

K_{sp} 为难溶电解质 A_aB_b 的溶度积常数, S 为溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

对于同类型的难溶电解质, S 愈大, K_{sp} 也愈大。对于不同类型的难溶电解质,不能直接根据 K_{sp} 来比较 S 的大小。

(2) 溶度积规则:任一条件下,离子浓度幂的乘积又称为离子积 Q 。

① $Q = K_{sp}$ 时,表示溶液是饱和的。这时溶液中的沉淀与溶解达到动态平衡,既无沉淀析出又无沉淀溶解。

② $Q < K_{sp}$ 时,表示溶液是不饱和的。溶液无沉淀析出,若加入难溶电解质,则会继续溶解。

③ $Q > K_{sp}$ 时,表示溶液过饱和。溶液中会有沉淀析出,直至溶液处于饱和。

上述称为溶度积规则,它是判断沉淀生成和溶解的依据。

2. 沉淀平衡的移动

(1) 沉淀的生成:根据溶度积规则,当溶液中的 $Q > K_{sp}$ 时,就会生成沉淀。

加入含有共同离子的强电解质,而使难溶电解质的溶解度降低的效应称为沉淀平衡中的同离子效应。加入强电解质增大了离子强度而使沉淀溶解度略微增大的效应称为盐效应。同离子效应与盐效应的效果相反,但前者比后者明显得多。当有两种效应共存时,可忽略盐效应的影响。

(2) 分级沉淀:如如果在溶液中有两种以上的离子可与同一试剂产生沉淀,根据溶度积规则,首先

析出的是 Q 最先达到 K_{sp} 的化合物。这种按先后顺序沉淀的现象,称为分级沉淀。必须指出的是,只有对同一类型的难溶电解质,且被沉淀的离子浓度相近的情况下逐滴慢慢加入沉淀剂,才使 K_{sp} 小的物质先析出沉淀, K_{sp} 大的物质后析出沉淀。

(3) 沉淀的溶解:根据溶度积规则,要使处于沉淀平衡状态的难溶电解质向着溶解方向转化,就必须降低该难溶电解质饱和溶液中某一离子的浓度,以使其 $Q < K_{sp}$ 。减少离子浓度的方法通常有下列几种:① 生成难解离得物质使沉淀溶解;② 利用氧化还原反应使沉淀溶解。

三、例题分析

例 3-1 (1) NaOH 和 H_3PO_4 溶液等体积混合,测得溶液 pH 为 4.66,溶液的渗透浓度为 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,求混合前 NaOH 和 H_3PO_4 溶液的浓度各为多少?(2) 若此 NaOH 和 H_3PO_4 溶液以 2:1 的体积混合,溶液 pH 和渗透浓度各为多少?(已知 H_3PO_4 : $\text{p}K_{a1}=2.12$; $\text{p}K_{a2}=7.21$; $\text{p}K_{a3}=12.67$)

解 (1) 因 NaOH 和 H_3PO_4 溶液等体积混合后 $\text{pH}=4.66=(\text{p}K_{a1}+\text{p}K_{a2})/2$,可判断混合溶液只含有 NaH_2PO_4 ,因此混合前 NaOH 和 H_3PO_4 浓度相等,又混合溶液的渗透浓度为 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,即

$$2 \times c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据 $c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ 推出混合前 $c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) NaOH 和 H_3PO_4 溶液以 2:1 的体积混合发生的反应为:



由于混合前 $c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,混合后溶液只含有 Na_2HPO_4 ,浓度为

$$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{2}{3} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此溶液的渗透浓度为 $3 \times \frac{2}{3} \times 0.2 \times 1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 400 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

由于混合溶液只含有 Na_2HPO_4 两性物质, $\text{pH} = (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})/2 = (7.21 + 12.67)/2 = 9.94$

例 3-2 在 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 溶液的解离度 α 为 1.32%, (1) 计算 HA 的解离常数; (2) 如果在 1.00 L 该溶液中加入固体 NaA (不考虑溶液体积变化),使其浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,计算溶液的 $[\text{H}^+]$ 和解离度。

解 (1) $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 溶液的解离度 α 为 1.32%,溶液解离平衡时

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 1.32\% \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

则 $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = (1.32 \times 10^{-3})^2 / 0.100 = 1.74 \times 10^{-5}$

(2) 当加入 NaA 后, HA 的解离则如下式进行



平衡时 $0.100 - [\text{H}^+] \approx 0.100 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $[\text{H}^+]$ $0.100 + [\text{H}^+] \approx 0.100 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

根据 $[\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = K_a$

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot [\text{HA}]/[\text{A}^-] = (1.74 \times 10^{-5} \times 0.100 / 0.100) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha = [\text{H}^+]/c(\text{HA}) = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.74 \times 10^{-4} = 0.0174\%$$

例 3-3 烧杯中盛放 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨的水溶液 20.00 ml,逐步加入 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液,试计算:

(1) 当加入 10.00 ml HCl 后,混合溶液的 pH 值。

(2) 当加入 20.00 ml HCl ,再加入 20.00 ml H_2O 后,混合溶液的 pH 值。

(3) 当加入 30.00 ml HCl 后,混合溶液的 pH 值。