



全国高等医学教育课程创新
“十三五”规划教材



附数字资源增值服务

供临床、预防、基础、急救、全科医学、口腔、麻醉、影像、药学、检验、护理、法医、生物工程等专业使用

基础化学

黄锁义 冯宁川 ▶ 主编

JICHU

HUAXUE



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

内 容 提 要

本书是全国高等医学教育课程创新“十三五”规划教材。

全书分为十三章,内容包括稀溶液的依数性、电解质溶液、缓冲溶液、滴定分析、化学反应的能量变化、方向和限度、化学反应速率、氧化还原与电极电势、原子结构和元素周期律、共价键与分子间作用力、配位化合物、紫外-可见分光光度法、胶体溶液等基本理论知识。

本书以基本概念、基本原理和基本方法为重点,力求重点明确、语言精练,强化化学的基础性与应用性。本书从知识应用角度出发,增加了一些知识链接部分。每章列有小结和能力检测,有助于培养学生自主学习的能力。

本书适合于临床、预防、基础、急救、全科医学、口腔、麻醉、影像、药学、检验、护理、法医、生物工程等专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/黄锁义,冯宁川主编. —武汉:华中科技大学出版社,2018.8

全国高等医学教育课程创新“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5680-4282-6

I. ①基… II. ①黄… ②冯… III. ①化学-高等学校-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 182005 号

基础化学

黄锁义 冯宁川 主编

Jichu Huaxue

策划编辑:周 琳

责任编辑:李 佩

封面设计:原色设计

责任校对:李 琴

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉市籍缘印刷厂

开 本:880mm×1230mm 1/16

印 张:13.5 插页:1

字 数:372千字

版 次:2018年8月第1版第1次印刷

定 价:49.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

全国高等医学教育课程创新“十三五”规划教材 编委会



丛书顾问 文历阳 秦晓群

委 员 (以姓氏笔画排序)

马兴铭	兰州大学	张 悦	河西学院
王玉孝	厦门医学院	张云武	厦门大学
化 兵	河西学院	赵玉敏	桂林医学院
尹 平	华中科技大学	赵建龙	河南科技大学
卢小玲	广西医科大学	赵晋英	邵阳学院
白 红	天津医科大学	胡东生	深圳大学
刘立新	首都医科大学燕京医学院	胡煜辉	井冈山大学
刘俊荣	广州医科大学	姜文霞	同济大学
刘跃光	牡丹江医学院	姜志胜	南华大学
孙连坤	吉林大学	贺志明	邵阳学院
孙维权	湖北文理学院	秦 伟	遵义医学院
严金海	南方医科大学	钱中清	蚌埠医学院
李 君	湖北文理学院	徐世明	首都医科大学燕京医学院
李 梅	天津医科大学	黄 涛	黄河科技学院
李文忠	荆楚理工学院	黄锁义	右江民族医学院
李洪岩	吉林大学	扈瑞平	内蒙古医科大学
吴建军	甘肃中医药大学	赖 平	湖南医药学院
沙 鸥	深圳大学	潘爱华	中南大学
张 忠	沈阳医学院		

编写秘书 周 琳 陆修文 蔡秀芳

目录

Mulu

第一章 绪论	/ 1
第一节 化学研究的对象	/ 1
第二节 化学与医学的关系	/ 1
第三节 基础化学的内容和学习方法	/ 2
第四节 溶液组成标度的表示方法	/ 2
第二章 稀溶液的依数性	/ 5
第一节 溶液的蒸气压下降	/ 5
第二节 溶液的沸点升高和凝固点降低	/ 7
第三节 溶液的渗透压	/ 10
第三章 电解质溶液	/ 15
第一节 强电解质溶液	/ 15
第二节 酸碱理论	/ 16
第三节 水的离子积和溶液的 pH 值	/ 17
第四节 弱酸和弱碱溶液的电离平衡	/ 18
第五节 弱酸、弱碱溶液 pH 值的计算	/ 20
第六节 难溶强电解质的沉淀-溶解平衡	/ 23
第四章 缓冲溶液	/ 26
第一节 缓冲溶液及缓冲机制	/ 26
第二节 缓冲溶液 pH 值的计算	/ 28
第三节 缓冲容量和缓冲范围	/ 29
第四节 缓冲溶液的配制	/ 31
第五节 缓冲溶液在医学上的意义	/ 33
第五章 滴定分析	/ 38
第一节 滴定分析概述	/ 38
第二节 酸碱滴定分析	/ 42
第三节 氧化还原滴定法	/ 51
第四节 配位滴定法	/ 52
第六章 化学反应的能量变化、方向和限度	/ 58
第一节 基本概念	/ 58
第二节 热力学第一定律和化学反应的热效应	/ 59
第三节 化学反应的方向和限度	/ 63



第四节 化学平衡	/ 68
第七章 化学反应速率	/ 73
第一节 化学反应速率及其表示方法	/ 73
第二节 影响化学反应速率的内在因素——活化能	/ 73
第三节 浓度对化学反应速率的影响	/ 75
第四节 温度对化学反应速率的影响	/ 79
第五节 催化剂对化学反应速率的影响	/ 81
第八章 氧化还原反应与电极电势	/ 85
第一节 氧化还原反应	/ 85
第二节 原电池与电极电势	/ 87
第三节 电极电势的能斯特方程及影响因素	/ 92
第四节 电极电势与电池电动势的应用	/ 94
第五节 电动势法测定溶液的 pH 值	/ 97
* 第六节 化学传感器简介	/ 99
第九章 原子结构和元素周期律	/ 102
第一节 核外电子运动状态及特性	/ 102
第二节 氢原子的波函数	/ 105
第三节 多电子原子的原子结构	/ 111
第四节 原子的电子组态与元素周期表	/ 114
第五节 生命中的化学元素	/ 118
第十章 共价键与分子间作用力	/ 126
第一节 现代价键理论	/ 126
第二节 杂化轨道理论	/ 132
第三节 价层电子对互斥理论	/ 135
* 第四节 分子轨道理论简介	/ 136
第五节 分子间作用力	/ 142
第十一章 配位化合物	/ 148
第一节 配位化合物的基本概念	/ 148
第二节 配位化合物的化学键理论	/ 152
第三节 配位平衡	/ 155
第四节 配合物与生物医学	/ 158
第十二章 紫外-可见分光光度法	/ 165
第一节 电磁波谱	/ 165
第二节 分光光度法的基本原理	/ 166
第三节 紫外-可见分光光度法	/ 168
第四节 提高测量灵敏度和准确度的方法	/ 171
第十三章 胶体溶液	/ 176
第一节 分散系	/ 176
第二节 溶胶	/ 179
第三节 高分子溶液与凝胶	/ 184
附录	/ 189
附录 A 我国的法定计量单位	/ 189

第一章 绪 论



第一节 化学研究的对象

自然界是由物质组成的。物质有两种基本形态,即实物和场。实物具有固定质量,如分子、原子和电子等。场没有固定质量,如电场、磁场等。化学的研究对象主要是实物,习惯上实物也称为物质。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。

第二节 化学与医学的关系

化学与医学的关系很密切。早在 16 世纪,欧洲化学家就提出了化学要为医治疾病制造药物。当时用化学方法制成了许多药剂,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。1800 年,英国化学家 H. Davy 发现了一氧化二氮的麻醉作用。后来有人发现乙醚是更加有效的麻醉剂,使无痛外科手术和牙科手术成为可能。自那以后,科学家又发明了许多更好的麻醉剂,包括普鲁卡因(procaine)。没有这些麻醉剂,现代外科手术不可能实现。

医学的任务是研究人体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反应的基本原理和规律。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。要正确合理地用药,必须掌握相关的化学知识。

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。随着科学技术的进步,现代医学已逐渐发展到分子层次,化学起了重要的推动作用。近几十年来,作为化学学科最重要的进展之一,即对生命大分子(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,对医学和其他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;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。



第三节 基础化学的内容和学习方法

基础化学是我国高等医学院校一年级的第一门化学课。学习基础化学,一方面有利于学生学习后续课程,如有机化学、生物化学、生理学等;另一方面可帮助学生提高独立思考的能力,为学生提供将来从事专业工作的更多思路和方法,启发学生的创新精神。

大学课程的内容较中学课程有较大的差异,学习方法与中学也不尽相同。一年级学生应尽快适应大学的课程内容和教学规律,掌握学习的主动权。掌握课程基础知识的同时,养成高效率的学习方法,培养较强的自学能力,提高发现问题、分析问题和解决问题的能力。针对基础化学的特点,学习时要注意以下问题。

(一) 以我为主,掌握学习的主动权

在教师和学生的关系上,学生是学习的主体。中学化学教学的特点是教师反复归纳,突出重点,讲解习题。而大学生则不应该依赖教师,应自己归纳重点、难点,培养自学能力。除预习、复习和做练习外,阅读课外参考书刊、查阅专业网站,是自学的重要内容,也是培养学生综合能力和创新精神的好方法。

(二) 善于思考,强化记忆

基础化学课程的一个特点是理论性强,有些概念较抽象,难以理解,需要反复思考,才能理解透彻。要善于运用分析对比和联系归纳的方法,弄懂概念、原理、公式和解题方法。在理解的基础上识记基本概念、基本原理和重要公式,做到熟练掌握、灵活运用。

(三) 多做思考题和练习题

要重视书本例题和课后习题解答过程中的分析方法与技巧,并在理解的前提下多做题,有利于深入理解、熟练掌握课程内容。

(四) 重视基础化学实验

实验课是基础化学课程的重要组成部分,是理解和掌握课程内容,学习科学实验方法,培养动手能力的重要环节。学生在实验前要预习实验内容,做到实验原理清楚,目的性强,步骤明确。实验完毕要认真处理实验的数据、分析实验现象和实验过程中出现的问题,得出正确结论,做好实验报告。通过实验,培养严谨求实的科学态度,锻炼科学研究的基本技能,鼓励学生的创新性探索。

第四节 溶液组成标度的表示方法

一、质量浓度

质量浓度(mass concentration)定义为:溶质 B 的质量 m_B 除以溶液的体积 V ,用符号 ρ_B 表示,即

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}$$

ρ_B 的 SI 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,常用单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

二、物质的量浓度

物质的量浓度(amount-of-substance concentration),简称浓度,定义为:溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V ,用符号 c_B 表示,即

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

c_B 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,医学和药学上常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

本书采用 c_B 表示物质 B 的浓度,用 $[B]$ 表示物质 B 的平衡浓度。

在使用物质的量浓度时必须指明物质 B 的基本单元。例如:

$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,指每升含有硫酸 98 g,基本单元是 H_2SO_4 。

$c(2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,指每升含有硫酸 $2 \times 98 \text{ g}$,基本单元是 $2\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

在医学上,世界卫生组织提议,凡是已知相对分子质量的物质在体液内的含量均应用物质的量浓度表示。例如人体血液葡萄糖含量的正常值,按法定计量单位应表示为 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3.9 \sim 5.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于未知摩尔质量的物质仍用质量浓度表示。

三、摩尔分数和质量摩尔浓度

(一) 摩尔分数

摩尔分数(mole fraction)又称物质的量分数或物质的量比,定义为:物质 B 的物质的量 n_B 与混合物的总物质的量 $n_{\text{总}}$ 之比,用符号 x_B 表示,即

$$x_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$$

设某溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成,则溶质 B 的摩尔分数为 $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ 。

同理,溶剂 A 的摩尔分数为 $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ 。

显然, $x_A + x_B = 1$ 。混合物中各物质的摩尔分数之和等于 1。

(二) 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度(molality)定义为:溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂的质量 m_A ,用符号 b_B 表示,即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

质量摩尔浓度的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

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

$$\begin{aligned} \text{解: } c(\text{Na}^+) &= \frac{326 \text{ mg}}{23.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \\ &= 142 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{HCO}_3^-) &= \frac{164.7 \text{ mg}}{61.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \\ &= 27.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{Ca}^{2+}) &= \frac{10 \text{ mg}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{100 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \\ &= 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$



【例 1-2】市售浓硫酸密度为 $1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2SO_4 的质量分数为 96%, 计算物质的量浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$, 单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\text{解: } c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{96}{100} \times \frac{1}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{96}{100} \times \frac{1}{49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



知识链接

小结

本章介绍了化学研究的对象、化学与医学的关系、基础化学的内容和学习方法、溶液组成标度的表示方法。

能力检测

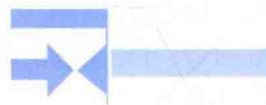


能力检测答案

1. 化学研究的对象是什么?
2. 为什么说化学是一门中心科学? 试举几例说明化学和医学的关系。
3. 求 0.010 kg NaOH 、 $0.100 \text{ kg}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ 、 $0.100 \text{ kg}(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 的物质的量。
4. 20°C , 将 350 g ZnCl_2 溶于 650 g 水中, 溶液的体积为 739.5 mL , 求此溶液的物质的量浓度。
5. 每 100 mL 血浆含 K^+ 和 Cl^- 分别为 20 mg 和 366 mg , 试计算它们的物质的量浓度, 单位用 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。
6. 如何用含结晶水的葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)配制质量浓度为 $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液 500 mL ? 设溶液密度为 $1.00 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 该溶液的物质的量浓度是多少?
7. 某患者需补充 $\text{Na}^+ 5.0 \text{ g}$, 如用生理盐水补充 [$\rho(\text{NaCl}) = 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$], 应需多少体积的生理盐水?
8. 溶液中 KI 与 KMnO_4 反应, 假如最终有 0.508 g I_2 析出, 以 $(\text{KI} + \frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ 为基本单元, 所消耗的反应物的物质的量是多少?

(黄锁义)

第二章 稀溶液的依数性



溶液是由两种或两种以上物质组成的均匀、稳定的分散系统。溶液可以以气态、液态或者固态三种状态存在,一般所说的溶液都是指液态溶液,多数情况下指水溶液。

溶液的性质取决于两方面因素,一方面是由溶质、溶剂的性质决定,如溶液的酸性、电导能力及表面张力等;另一方面与溶质、溶剂的性质无关,仅取决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 property of dilute solution)。

稀溶液的依数性,与生命科学的关系极为密切,例如:对细胞内外物质的交换与运输、临床输液、水及电解质代谢等问题。

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做简略介绍。

第一节 溶液的蒸气压下降

一、溶液的蒸气压

在一定温度下将纯溶剂放入一密闭容器中,由于溶剂分子的热运动,溶剂液面一部分内能较高的溶剂分子将溢出液面进入液面上部的空间,形成气相,这一过程称为蒸发(evaporation)。同时,气相中的蒸气分子碰撞到液面也会被吸引到液相中,这一过程称为凝结(condensation)。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,单位为 Pa 或 kPa。

在相同温度下,不同的液体具有不同的饱和蒸气压,如:在 293 K 时,水的蒸气压为 2.34 kPa,而乙醚为 57.6 kPa,这与液体的本性有关。表 2-1 列出了部分温度下冰和水的蒸气压。

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 反映了乙醚、乙醇、水、聚乙二醇等不同液体物质的蒸气压随温度升高而增大的情况。

表 2-1 不同温度下冰和水的蒸气压

温度(T/K)		蒸气压(P/kPa)		温度(T/K)		蒸气压(P/kPa)	
		冰	水			水	
263	0.26		0.29	278		0.87	
268	0.40		0.42	283		1.23	
269	0.44		0.45	288		1.70	
270	0.48		0.49	293		2.34	
271	0.52		0.53	323		12.34	
272	0.56		0.57	353		47.37	
273	0.61		0.61	373		101.32	



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。固态直接转变为气态的过程,称为升华(sublimation),如:冰、碘、樟脑、萘等属于易挥发性物质,具有较显著的蒸气压。但多数固态物质常温下的蒸气压较其液相蒸气压小得多,因而可以忽略。

无论固体还是液体,蒸气压大者称为易挥发性物质,蒸气压小者称为难挥发性物质。本章讨论稀溶液的依数性时,忽略难挥发性溶质自身的蒸气压,只考虑溶剂的蒸气压。

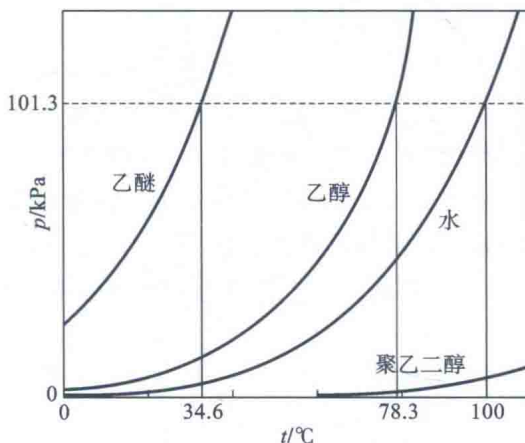


图 2-1 蒸气压与温度的关系图

二、溶液的蒸气压下降——拉乌尔定律

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。这是因为在纯溶剂中溶入难挥发的溶质后,加入溶剂中的溶质分子将会占据液体的部分表面,使得单位时间内溢出液面的溶剂分子数相对于纯溶剂时有所减少,其结果是当蒸发与凝结重新达到平衡时,溶液的蒸气压将低于同温度下纯溶剂的蒸气压,即引起了蒸气压下降(vapor pressure lowering)。

图 2-2 为纯水和蔗糖溶液的蒸气压曲线。图中 A 点和 B 点分别为纯水和溶液在温度 T_1 时的蒸气压。显然,在一定温度下溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。

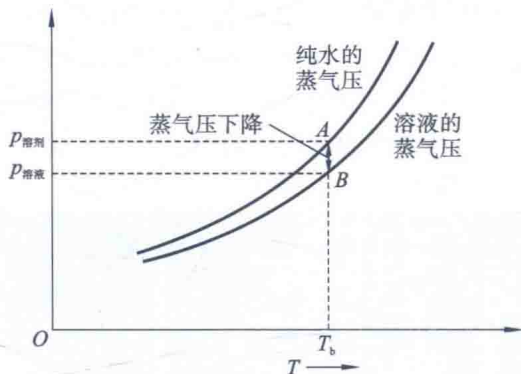


图 2-2 蒸气压下降

1887 年法国物理学家 F. M. Raoult 根据一系列实验结果得出结论:一定温度下,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的摩尔分数的乘积。其数学表达式为:

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

式中: p 为溶液的蒸气压; p^0 为纯溶剂的蒸气压; x_A 为溶液中溶剂的摩尔分数。

对于只有一种溶质的稀溶液,设 x_B 为溶质的摩尔分数,由于 $x_A + x_B = 1$,所以

$$\begin{aligned}
 p &= p^0(1 - x_B) \\
 p &= p^0 - p^0 x_B \\
 p^0 - p &= p^0 x_B \\
 \Delta p &= p^0 x_B
 \end{aligned} \tag{2-2}$$

式中: Δp 表示溶液的蒸气压下降。式(2-2)表明,在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的摩尔分数成正比,而与溶质的本性无关。该式是拉乌尔定律的又一种表达形式。

在稀溶液中, $n_A \gg n_B$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m/M_A} = \frac{n_B}{m} M_A \tag{2-3}$$

式中: n_A 和 n_B 分别表示溶剂和溶质的物质的量; M_A 表示溶剂的摩尔质量; m 表示溶剂的质量,单位为 g。若取 kg 为 m 的单位,并保持 x_B 的值不变,则有:

$$x_B = \frac{n_B}{m} \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \frac{M_A}{1000} = b_B \frac{M_A}{1000}$$

所以

$$\begin{aligned}
 \Delta p &= p^0 x_B = p^0 \frac{M_A}{1000} b_B \\
 \Delta p &= K b_B
 \end{aligned} \tag{2-4}$$

K 为比例系数,它取决于 p^0 和溶剂的摩尔质量 M_A 。

由此拉乌尔定律可表述为:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的种类和性质无关。

【例 2-1】 20 °C 时水的饱和蒸气压为 2.34 kPa。若 100 g 水中溶有 10.0 g 蔗糖,求此溶液的蒸气压。(已知蔗糖 $M_A = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.56 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{10 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0292 \text{ mol}$$

根据

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

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{5.56 \text{ mol}}{5.56 \text{ mol} + 0.0292 \text{ mol}} = 0.995$$

$$p = p^0 x(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ kPa} \times 0.995 = 2.33 \text{ kPa}$$

第二节 溶液的沸点升高和凝固点降低

一、溶液的沸点升高

(一) 纯液体的沸点

当纯溶剂的蒸气压与外界大气压相等,液体开始沸腾时的温度就是该纯溶剂的沸点 (boiling point)。若外压力为 101.3 kPa 时,简称正常沸点,用 T_b^0 表示,例如水的正常沸点是 373.15 K。常见溶剂的正常沸点列在表 2-2 中。

液体的沸点随外压的增大而升高,这种性质常被应用于实际工作中,例如,采用减压蒸馏



或减压浓缩的方法提取和精制物质,尤其适用于热稳定性差的物质。又如,医学上常见的高压灭菌法,即在密闭的高压消毒器内加热,对热稳定性高的注射液和某些医疗器械、敷料进行消毒灭菌。

表 2-2 常见溶剂的 T_b° 、 K_b 、 T_f° 、 K_f 值

溶剂	$T_b^\circ/^\circ\text{C}$	$K_b/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T_f^\circ/^\circ\text{C}$	$K_f/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	100	0.512	0.0	1.86
乙酸	118	2.93	17.0	3.90
苯	80	2.53	5.5	5.10
乙醇	78.4	1.22	-117.3	1.99
四氯化碳	76.7	5.03	-22.9	32.0
乙醚	34.7	2.02	-116.2	1.8

液体在加热过程中,温度已经达到或者超过液体沸点时,液体并没有沸腾的现象称为过热现象。这是因为久经煮沸的液体,溶于其中的空气全部跑掉后,缺乏气泡,即缺乏汽化核所致。过热现象的存在经常使液体产生暴沸而发生危险。所以,实验室进行蒸发或蒸馏时需要在蒸馏瓶中加入少量沸石。

(二) 溶液的沸点升高

实验表明,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 (boiling point elevation)。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。图 2-3 给以很好的说明。

在图 2-3 中,横坐标表示温度,纵坐标表示蒸气压。 AA' 为纯溶剂的蒸气压曲线, BB' 为稀溶液的蒸气压曲线。纯溶剂的沸点 $T_b^\circ = 373.15 \text{ K}$, $P^\circ = 101.3 \text{ kPa}$ 。在此温度下,由于难挥发溶质的加入引起了溶液的蒸气压下降,溶液的蒸气压低于 101.3 kPa ,若使溶液的蒸气压等于 101.3 kPa ,只有升高温度到 T_b ,溶液才会沸腾, T_b 为溶液的沸点,溶液的沸点升高为 ΔT_b 。溶液的沸点升高与溶液的质量摩尔浓度之间的关系为:

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

式中: K_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数。其意义为:难挥发非电解质稀溶液的沸点升高与溶液的质量摩尔浓度成正比,与溶质的本性无关。

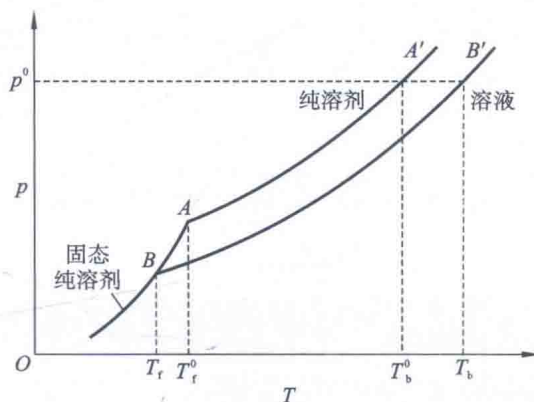


图 2-3 溶液的沸点升高和凝固点下降

需要强调的是,纯溶剂的沸点是恒定的,但溶液的沸点却在不断地变化。因为随着溶液的沸腾,溶剂不断蒸发,溶液浓度不断增大,沸点也不断升高,直到形成饱和溶液。此时,随着溶剂的蒸发,溶质不断析出,溶液浓度不再改变,蒸气压保持不变,沸点恒定,称为恒沸溶液。通

常,溶液的沸点是指溶液刚开始沸腾时的温度。

二、溶液的凝固点降低

(一) 纯液体的凝固点

凝固点(freezing point)是指在一定外压下,液相和固相蒸气压相等,两项平衡共存时的温度。若外压为 101.3 kPa 时,称为正常凝固点,用 T_f^0 表示。例如水的凝固点是 273.15 K,又称冰点。

外压不同,凝固点数值不同。有的液体的凝固点随外压的增大而升高。有的液体则相反,其凝固点随外压的增大而降低。常见溶剂的正常凝固点列于表 2-2 中。

液体在凝固过程中,当液体的温度已低于该压力下液体的凝固点,而液体仍不凝固的现象称为过冷现象(supercooling phenomenon)。液体越纯,过冷现象越明显。这是因为液体太过纯净,没有凝固所需的“结晶核”所致。过冷现象广泛存在。如人工降雨就是向天空中的过冷水汽投撒具有凝结核作用的碘化银或干冰,让水汽在凝结核上凝结,最终形成雨滴而落下;生物材料如造血干细胞、精子、角膜等低温保存,采用加入甘油、蔗糖、聚乙二醇等低温保护剂,目的是降低细胞外介质的冰点或过冷点,减轻冷冻细胞及组织的损伤。

(二) 溶液的凝固点降低

凝固点降低是由溶液的蒸气压下降引起的。如图 2-3 所示,AB 为固相纯溶剂的蒸气压曲线。AA' 与 AB 相交于 A 点,蒸气压为 0.6106 kPa,此时冰和水两相不能共存。由于冰的蒸气压比水的蒸气压高,冰将融化。进一步降低温度,冰的蒸气压曲线与溶液的蒸气压曲线相交于 B 点,这时溶液中溶剂的蒸气压与冰的蒸气压相等,溶液中的水和冰能够共存,这一温度就是该溶液的凝固点。它比水的凝固点降低了 $\Delta T_f (T_f^0 - T_f)$, ΔT_f 称为溶液的凝固点降低(freezing point depression)。

难挥发非电解质稀溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度之间的关系为:

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f b_B \quad (2-6)$$

式中: ΔT_f 为溶液的凝固点降低值; K_f 为溶剂的摩尔凝固点降低常数。其意义为:难挥发非电解质稀溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度成正比,与溶质的本性无关。

溶液沸点升高和凝固点降低的根本原因是由于溶液蒸气压下降,而蒸气压下降又是和溶液的质量摩尔浓度成正比。

【例 2-2】 将 2.76 g 甘油($C_3H_8O_3$)溶于 200 g 水中,测得此溶液的凝固点为 272.871 K,求甘油的相对分子质量。

解: 已知水的凝固点为 273.15 K,凝固点降低常数 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta T_f = 273.15 \text{ K} - 272.871 \text{ K} = 0.279 \text{ K}$$

$$\Delta T_f = K_f b_B = K_f \frac{m_B}{m_A M_B}$$

$$M_B = \frac{K_f m_B}{m_A \Delta T_f}$$

式中: m_A 和 m_B 分别为溶剂和溶质的质量; M_B 为溶质的摩尔质量($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$),代入有关数值得:

$$M(C_3H_8O_3) = \frac{1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.76 \text{ g}}{200 \text{ g} \times 0.279 \text{ K}} = 92.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以甘油的相对分子质量为 92.0。

沸点升高法和凝固点降低法常用于测定溶质的相对分子质量,凝固点降低法较沸点升高法更适用。因为大多数溶剂的 K_f 值大于 K_b 值,因此,同一溶液的凝固点降低值比沸点升高



值大,实验测量误差小;而且,达到凝固点时溶液中有溶剂的晶体析出,现象明显,易于观察;再者,溶液的凝固点测定在低温下进行,即使多次重复测定也不会引起待测样品的变性或破坏,溶液浓度也不易改变。因此,在医学和生物科学实验中凝固点降低法的应用更为广泛。

第三节 溶液的渗透压

一、渗透现象和渗透压

渗透现象在自然界和日常生活中普遍存在。如动物组织间水分的转移及运送,植物所需水分的获得。要认识渗透现象首先需认识半透膜(semipermeable membrane)。半透膜是一种只允许某些物质透过,而不允许另一些物质透过的膜。理想半透膜是一种允许体积较小的溶剂(水)分子自由通过,而体积相对较大的溶质粒子(如蔗糖分子、 Na^+ 、 Cl^- 等)不能自由通过的选择性通透膜。常见的半透膜有动物膀胱膜、细胞膜、植物根膜以及人造的火棉胶、亚铁氰化铜半透膜等。

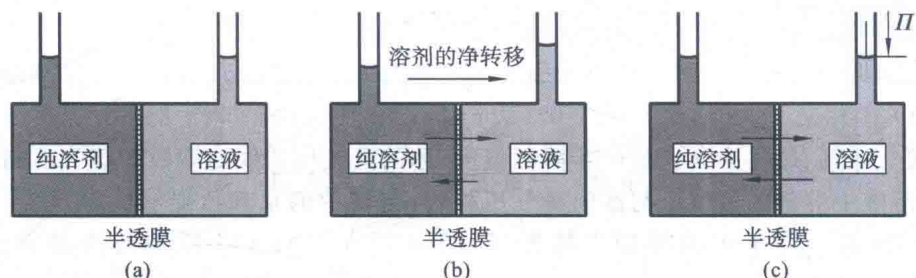


图 2-4 渗透现象

图 2-4 是用半透膜将一定浓度的稀溶液与纯溶剂隔开的一种装置。从图 2-4(a)可以看到,纯溶剂和溶液两者的液面高度是相等的;一段时间后,图 2-4(b)显示溶液一侧的液面上升,说明溶剂分子通过半透膜转移到溶液中。不同浓度的两种溶液用半透膜隔开,较稀溶液溶剂分子也会通过半透膜转移到较浓溶液中。这种溶剂分子通过半透膜由纯溶剂进入溶液或由稀溶液进入浓溶液的现象称为渗透(osmosis)。

渗透现象的产生必须具备两个条件:一是有半透膜的存在;二是半透膜两侧单位体积内溶质粒子的数目不相等。渗透现象自发进行的方向总是溶剂分子从纯溶剂一方向溶液一方或从浓度较稀一方方向较浓一方进行,直至最大限度地缩小溶液的浓度差。

由于渗透作用,溶液的液面逐渐上升,升高的那段液柱所产生的静液压也会随之增加,使水分子从溶液进入纯水的速度加快。当半透膜内、外的液面高度差达到一定值时,水分子向膜两边移动的速度相等,此时达到渗透平衡。像这种恰能阻止渗透现象继续发生而达到渗透平衡,在液面上所施加的最小压力称为该溶液的渗透压(osmotic pressure),如图 2-4(c)所示。渗透压用符号 Π 表示,单位是 Pa 或 kPa。

二、溶液的渗透压与浓度及温度的关系

1877 年,德国植物学家 Pfeffer 应用半透膜研究了一些稀溶液的渗透压与温度和浓度的关系,实验结果表明:当温度一定时,难挥发非电解质稀溶液的渗透压与溶液的浓度成正比;当浓度一定时,难挥发非电解质稀溶液的渗透压与绝对温度成正比。

1886 年,荷兰物理化学家 Van't Hoff 根据一些溶液的渗透压与其浓度及温度的实验数

据,总结出一条规律:稀溶液的渗透压与该溶液的浓度和绝对温度成正比,其比例常数为摩尔气体常数 R ,关系式为:

$$\Pi V = n_B RT \quad (2-7)$$

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

上两式中: R 为摩尔气体常数,数值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度。对稀溶液

$$\Pi = b_B RT \quad (2-9)$$

Van't Hoff 公式的意义是,一定温度下,溶液的渗透压与溶液的浓度成正比。也就是说,渗透压与单位体积溶液中溶质的粒子数目成正比,而与溶质的本性无关。

对于浓度相同的非电解质溶液,例如, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液,在相同温度下,单位体积溶液中所含溶质的粒子数(分子数)相等,因而渗透压相等。

对于电解质稀溶液,例如, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液的渗透压约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液渗透压的 2 倍。这是因为在 NaCl 溶液中,NaCl 以 Na^+ 和 Cl^- 形式存在,且它们均不能透过半透膜。

因此,对于电解质稀溶液,渗透压的计算公式校正为:

$$\Pi = i c_B RT \quad (2-10)$$

这里引入一个校正系数 i , i 表示一个电解质分子在溶液中解离所能形成的颗粒数,例如: MgCl_2 , i 的近似值为 3。

【例 2-3】 求临床上常用的 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖注射液和 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 生理盐水在 37°C 时的渗透压。

解:葡萄糖为非电解质,摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,葡萄糖的渗透压为:

$$\Pi = c_B RT$$

$$\Pi = \frac{50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310 \text{ K}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.2 \times 10^2 \text{ kPa}$$

NaCl 为电解质,摩尔质量为 $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $i=2$,生理盐水的渗透压为:

$$\Pi = i c_B RT$$

$$\Pi = \frac{2 \times 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310 \text{ K}}{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.9 \times 10^2 \text{ kPa}$$

【例 2-4】 将 0.5 g 鸡蛋白配成 1.0 L 水溶液,在 25°C 时,测得该溶液的渗透压为 0.306 kPa ,计算鸡蛋白的相对分子质量。

解:已知: $\rho_{\text{鸡蛋白}} = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\Pi = c_B RT$$

$$c_B = \frac{\Pi}{RT} = \frac{0.306 \text{ kPa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$M_B = \frac{\rho_B}{c_B} = \frac{0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{1.24 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 4 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以鸡蛋白的相对分子质量为 4×10^3 。

三、渗透压在医学上的意义

(一) 渗透浓度

溶液渗透压的大小与溶液中各种不能透过半透膜的粒子(分子、离子)的总浓度有关,而与粒子的本性无关。我们把溶液中各种不能透过半透膜的粒子统称为渗透活性物质(osmotic active substance)。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)临床化学部和国际临床化学联合会推荐,渗透活性物质的浓度表达可以使用渗透浓度(osmotic concentration),用



符号 c_{os} 表示。医学上常用渗透浓度来衡量溶液渗透压的大小,单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【例 2-5】 计算临床上常用的 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖注射液和 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 生理盐水的渗透浓度。

解:葡萄糖渗透浓度为:

$$c_{os} = \frac{50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

生理盐水的渗透浓度为:

$$c_{os} = \frac{9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 = 308 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(二) 等渗、高渗和低渗溶液

化学上,两种溶液的渗透压相等称为等渗溶液。若 A 溶液渗透压大, B 溶液渗透压小,则 A 溶液称为高渗溶液, B 溶液称为低渗溶液。等渗、高渗、低渗溶液是由两个或多个溶液比较而得。

临床上,正常人血浆的渗透浓度为 $303.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 人体血浆渗透浓度的正常范围为 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,临床上规定,渗透浓度在 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内的溶液为等渗溶液,如生理盐水、 $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液;渗透浓度高于此范围的溶液为高渗溶液,低于此范围的溶液为低渗溶液。实际应用时,略低于(或超过)此范围的溶液,在临床上也看作等渗溶液,如 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液(渗透浓度为 $278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 $18.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乳酸钠溶液(渗透浓度为 $334 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

临床上掌握等渗、高渗、低渗的概念很重要。通常给患者大量补液时,必须补入与血浆等渗的溶液,否则会造成严重后果。图 2-5 显示了红细胞置于不同浓度 NaCl 溶液中的形态变化。

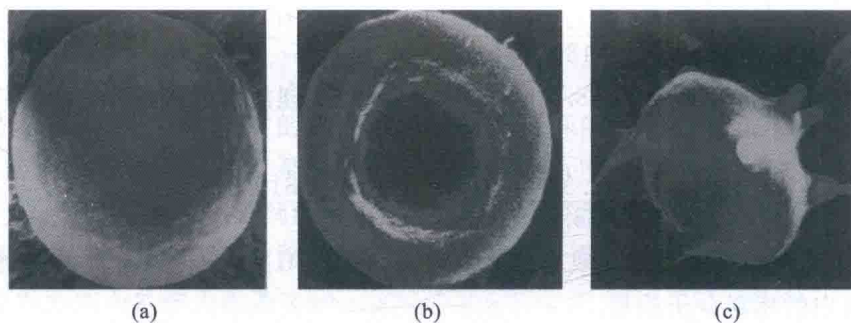


图 2-5 红细胞置于不同浓度 NaCl 溶液中的形态变化

(1) 将红细胞置于纯水或稀盐水($0.4\% \text{NaCl}$ 溶液)中,可看到红细胞逐渐膨胀,甚至最后破裂。医学上把这种现象称为溶血。这是因为红细胞膜难以让 Na^+ 、 K^+ 等离子透过,细胞内液的渗透压比稀盐水大。因此水分子大量渗入细胞内,使细胞膨胀以至破裂。如图 2-5(a) 所示。

(2) 将红细胞置于较浓盐水($1.5\% \text{NaCl}$ 溶液)中,可看到红细胞皱缩。这种现象医学上称为胞浆分离。这是因为红细胞内液的渗透压比浓盐水小,致使细胞内水分子大量渗出到浓盐水中,细胞容量减小,细胞膜发生皱缩。如图 2-5(c) 所示。

(3) 将红细胞置于生理盐水($0.9\% \text{NaCl}$ 溶液)中,既没看到红细胞膨胀,也没看到红细胞皱缩,红细胞仍保持原有形态。这是因为红细胞内液与生理盐水的渗透压相等、渗透处于平衡状态。如图 2-5(b) 所示。

当然,实际临床上的输液原则远比理论上的渗透原理复杂得多,还应考虑人体自身的调节及承受能力,根据病情确定输液方式、浓度、滴注速度等治疗方案,并不是“凡输液就要用等渗