

全国高等医药院校配套教材
供基础、预防、临床、口腔医学类专业用

基础化学学习指导

主 编 魏祖期

副主编 祁嘉义

编者(以姓氏笔画为序)

牛正中(西安交通大学理学院)

伍莉萍(四川大学华西药学院)

孙雅量(华中科技大学同济医学院)

祁嘉义(南京医科大学)

李栢林(中国医科大学)

罗一帆(中山医科大学)

顾国耀(上海第二医科大学)

路生满(中国医科大学)

魏祖期(华中科技大学同济医学院)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

基础化学学习指导/魏祖期主编. - 北京:
人民卫生出版社, 2002
ISBN 7-117-05037-3

I. 基… II. 魏… III. 化学-医学院校-自学参考
资料 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 045077 号

基础化学学习指导

主 编: 魏 祖 期
出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 67616688)
地 址: (100078) 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼
网 址: [http://www. pmph. com](http://www.pmph.com)
E - mail: [pmph @ pmph. com](mailto:pmph@pmph.com)
印 刷: 北京市通县永乐印刷厂
经 销: 新华书店
开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 14
字 数: 319 千字
版 次: 2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月第 1 版第 1 次印刷
标准书号: ISBN 7-117-05037-3/R · 5038
定 价: 18.50 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究
(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

前 言

本书是全国高等医药院校五、七年制共用的规划教材《基础化学》(第五版)的配套教材,两书的章节编排一致,以便于老师和学生在教学中配合使用。

基础化学是医学院校一年级学生的一门重要基础课,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。进入大学后,学生不仅学习的量明显增多,而且教学进度明显加快。因此,要求学生的学习方法要随之变化,如独立自学,提高学习效率,能应用所学的知识分析问题和解决问题等。本书的基本宗旨是在帮助学生深入掌握基础化学的基础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。

本书按各章教学基本要求、内容提要、典型例题分析和学生自我测试题四个部分编写,根据教学进度还编写了三套阶段性综合测试题。书后附有各章学生自我测试题和综合测试题的参考答案。希望通过本书帮助学生在学基础化学时明确要求、强化重点、化解难点,达到预期目标,并通过自我测试,巩固所学知识,以利进一步提高学习效率。

本书的编者多数是《基础化学》(第五版)的编者。在编写过程中,编者虽然在叙述的科学性、准确性和组织例题、测试题等方面作了很大努力,但书中难免有缺点和错误,敬请读者批评指正。

编 者

2002年5月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 稀溶液的依数性	7
第三章 电解质溶液	16
第四章 缓冲溶液	32
第五章 酸碱滴定法	43
第六章 化学反应热及化学反应的方向和限度	57
第七章 化学反应速率	78
第八章 氧化还原反应与电极电位	88
第九章 原子结构和元素周期律	104
第十章 共价键与分子间力	116
第十一章 配位化合物	130
第十二章 可见分光光度法和紫外分光光度法	149
第十三章 胶体溶液	158
综合测试题(一)	171
综合测试题(二)	177
综合测试题(三)	183
学生自我测试题参考答案	189
综合测试题参考答案	208

第一章 绪 论

教学基本要求

1. 掌握物质的量、物质的量浓度、摩尔分数和质量摩尔浓度的定义、表示方法及计算。
2. 熟悉 SI 单位制和我国法定计量单位。
3. 了解基础化学课程的地位和作用。

内 容 提 要

第一节 基础化学课程的地位和作用

一、化学是一门中心科学

化学是一门在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学,它包括无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四个基础学科,以及 20 世纪发展衍生的高分子化学、核化学和放射化学、生物化学等新的分支。化学还与其他学科交叉,如环境化学、农业化学、医化学、材料化学、地球化学、计算化学等等,形成多种边缘学科。化学对农业、电子学、生物学、药学、环境科学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学,以及其他的许多领域,都有重大贡献。化学是一门中心科学。

化学与医学的关系很密切。在药物制造、麻醉剂、医用材料等方面,化学有着不可替代的作用。现代医学中,化学更是在分子水平研究人体中生理和病理现象和规律的基础。

二、怎样学好基础化学

第一节 基础化学课程的地位和作用

(略)

第二节 我国的法定计量单位

国际单位制(SI)采用米、千克、秒、安培、开尔文、坎德拉、摩尔作为基本单位。国际单位制由 SI 基本单位、SI 导出单位和 SI 单位的倍数单位组成。基本单位、导出单位以及它们的倍数可单独或交叉或混合或组合使用。

一切属于国际单位制的单位都是我国的法定计量单位。在法定计量单位中还明确规定采用了若干可与国际单位制并用的非国际单位制单位。

第三节 溶液的组成标度

一、物质的量

物质的量是表示物质数量的基本物理量。物质 B 的物质的量用符号 n_B 表示,单位是摩尔(mole),单位符号为 mol。摩尔的定义是:“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 0.012kg 碳 12 的原子数目相等。在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或这些粒子的特定组合。”

1mol 物质的基本单元数是阿伏加德罗常数的数值,其精确程度随测量技术水平提高而提高,但摩尔的定义不随测量技术而改变。使用摩尔时必须指明基本单元,如 $n(\text{H})$ 、 $n(\text{H}_2)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})$ 、 $n(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})$ 、 $n(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 等。

B 的物质的量可以通过 B 的质量 m_B 和摩尔质量 M_B 求算。

$$M_B = m_B/n_B \quad (1.1)$$

摩尔质量的单位是 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当以 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位时,原子的摩尔质量的数值等于其相对原子质量 A_r ,分子的摩尔质量的数值等于其相对分子质量 M_r 。

二、物质的量浓度

溶液的物质的量浓度 c_B 定义为溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V ,即

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B/V \quad (1.2)$$

物质的量浓度的单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,但常用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

物质的量浓度可简称为浓度。本书用 c_B 表示浓度,用 $[B]$ 表示平衡浓度。使用物质的量浓度时必须指明物质的基本单元,如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 $c(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ 等。

对于未知其相对分子质量的物质可用质量浓度 ρ_B 表示, $\rho_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B/V$ 。质量浓度的单位为 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

三、摩尔分数和质量摩尔浓度

(一) 摩尔分数

摩尔分数又称为物质的量分数或物质的量比。B 的摩尔分数 x_B 定义为 B 的物质的量与混合物的物质的量之比,单位是一。

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B/\sum_A n_A \quad (1.3)$$

式中, n_B 为 B 的物质的量, $\sum_A n_A$ 为混合物的物质的量。

若溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成,则溶质 B 的摩尔分数为 $x_B = n_B/(n_A + n_B)$,溶剂 A 的摩尔分数为 $x_A = n_A/(n_A + n_B)$ 。显然 $x_A + x_B = 1$ 。

(二) 质量摩尔浓度

溶液的质量摩尔浓度 b_B 定义为溶质 B 的物质的量除以溶剂 A 的质量

$$b_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B/m_A \quad (1.4)$$

b_B 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

摩尔分数和质量摩尔浓度与温度无关,在物理化学中应用很广。

典型例题分析

例 1-1 市售过氧化氢(俗称双氧水)含量为 30%,密度为 $1.11 \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算该溶液的浓度、质量摩尔浓度和摩尔分数。

解 由于

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此

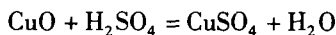
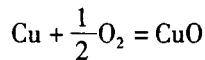
$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{30\text{g}/34\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{100\text{ml}} \times \frac{1000\text{ml}}{1\text{L}} = 8.8 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$b(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{30\text{g}/34\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{100\text{ml}} \times \frac{1000\text{ml}}{1\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1.11\text{kg}} = 7.9 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{30\text{g}/34\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{30\text{g}/34\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + (100\text{ml} \times 1.11\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} - 30\text{g})/18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.16$$

例 1-2 有 3.18g 铜粉,先让它全部氧化成氧化铜,再用 $6.00 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸转化为硫酸铜。试计算反应中消耗了多少摩尔氧气,需要硫酸多少毫升?

解 根据化学反应式



以及

$$M(\text{CuO}) = 63.6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

有

$$n(\text{Cu}) = \frac{3.18\text{g}}{63.6\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0500 \text{mol}$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{O}_2\right) = n(\text{Cu}) = 0.0500 \text{mol}$$

消耗氧气

$$n(\text{O}_2) = 0.0250 \text{mol}$$

需要 $6.00 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸的物质的量与铜的物质的量相等,因此需要硫酸的体积为

$$6.00 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \times \frac{1\text{L}}{1000\text{ml}} = 0.0500 \text{mol}$$

$$V = 8.33 \text{ml}$$

学生自我测试题

一、判断题(对的打√,错的打×,共 10 分)

1. 一系统中的基本单元是指系统中的原子或分子。 ()

2. 我国的法定单位属于 SI 单位制。 ()

3. “物质 B 的浓度”是“物质 B 的物质的量浓度”的简称。 ()
4. 若某稀溶液的密度近乎 $1\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其物质的量浓度和质量摩尔浓度可近似相等。 ()
5. “32g 氧的物质的量是 1mol”的说法是不明确的。 ()
6. 若以少于 1kg 的溶剂配制溶液, 在使用质量摩尔浓度时, 可以用 g 作溶剂的质量单位。 ()
7. 若配制少于 1L 体积的溶液, 在使用物质的量浓度时, 可以用 ml 作溶液的体积单位。 ()
8. 化合物的摩尔质量即该化合物的分子量。 ()
9. 可以在浓度单位前加 SI 词头以得到新的浓度单位。 ()
10. 用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 配制 Na_2CO_3 的水溶液, 可以分别用 Na^+ 和 CO_3^{2-} 为基本单元计算溶液的浓度。 ()

二、选择题(将每题一个正确答案的标号选出, 每题 2 分, 共 22 分)

1. 下列符号中表示质量的是 ()

A. M	B. m	C. W
D. w	E. ρ	
2. 下列符号中表示摩尔质量的是 ()

A. C	B. c	C. M
D. m	E. b	
3. 下列不属于 SI 单位制的单位符号是 ()

A. L	B. g	C. kg
D. K	E. s	
4. 苯的燃烧反应为 $\text{C}_6\text{H}_6 + 7\frac{1}{2}\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, 反应物的基本单元是 ()

A. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2$	B. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}$	C. $\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}$
D. $\text{C}_6\text{H}_6 + 7\frac{1}{2}\text{O}_2$	E. $\text{C}_6\text{H}_6 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	
5. 14g 氮的基本单元是 ()

A. N	B. N_2	C. 0.5mol
D. 1mol	E. 不确定	
6. 某种汽车的防冻液, 含乙二醇 ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) 2.25kg, 含水 2.00kg, 乙二醇和水的摩尔分数为 ()

A. 1.125, 1	B. 0.529, 0.471	C. 36.3, 111
D. 18.1, 55.5	E. 0.246, 0.754	
7. 0.0182g 的未知物质样品溶解在的 2.135g 苯 (C_6H_6) 中, 质量摩尔浓度是 $0.0698\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。未知物的摩尔质量为 ()

A. $122\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	B. $121\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	C. $1.56\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
D. $9520\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	E. $9.52\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
8. 一种漂白剂含次氯酸钠, NaClO 。浓度 $0.750\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液的次氯酸钠的摩尔分数为 ()

A. 0.0100	B. 1.80×10^{-4}	C. 0.0133
-----------	--------------------------	-----------

D. 0.0135 E. 0.750

9. 现有质量摩尔浓度是 $0.585 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 密度是 $1.022 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其物质的量浓度是 ()

A. $0.585 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $0.568 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ C. $0.568 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
D. $0.598 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ E. $0.598 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

10. 天文学的单位等于在地球和太阳之间的平均距离: $150\,000\,000 \text{ km}$ 。该距离可表达为 ()

A. 150 hm B. 150 Mm C. 150 Gm
D. 150 Tm E. 150 Em

11. 氧原子半径约为 130 pm , 可用幂的形式表达为 ()

A. $1.3 \times 10^{-10} \text{ m}$ B. $1.3 \times 10^{-12} \text{ m}$ C. $1.3 \times 10^{-15} \text{ m}$
D. $1.3 \times 10^{-16} \text{ m}$ E. $1.3 \times 10^{-18} \text{ m}$

三、填空题(每空 1 分, 共 16 分)

1. 物质的量浓度定义为物质 B 的_____除以_____的体积。
2. 质量摩尔浓度定义为物质 B 的_____除以_____的质量。
3. SI 单位制包括 SI 基本单位、SI 词头和_____。SI 基本单位有_____个。
4. 摩尔是_____的单位, 使用摩尔时必须同时指明_____。
5. 通常得到的磷酸是 $85\% (\text{g/g})$ 的磷酸溶液。如果它的浓度是 $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的密度是_____, 它的质量摩尔浓度是_____。
6. 浓盐酸含 1.00 mol HCl 和 3.31 mol 水。浓盐酸中 HCl 的摩尔分数是_____, 其质量摩尔浓度是_____。
7. 浓氨水含 1.00 mol NH_3 和 2.44 mol 水。浓氨水中 NH_3 的摩尔分数是_____, 其质量摩尔浓度是_____。
8. 氧化还原反应 $3\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}$ 在 1 L 溶液中完全进行, HNO_3 过量, 消耗掉 As_2S_3 3.96 g , 现在溶液中 H_3AsO_4 的浓度是_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2SO_4 的浓度是_____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

四、问答题(20 分)

1. $8.50\% (\text{g/g})$ 的氯化铵的水溶液的密度是 $1.024 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的 NH_4Cl 的质量摩尔浓度、摩尔分数和物质的量浓度是多少?
2. 碳, 氢和氧的一个混合物在氧气中燃烧, 1.000 g 混合物产生了 1.434 g CO_2 和 $0.783 \text{ g H}_2\text{O}$ 。在另外的一个实验中, 0.1107 g 混合物被 25.0 g 的水溶解, 溶液的质量摩尔浓度是 $0.0481 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。混合物的分子式是什么?
3. 指出下列哪些单位属于 SI 单位, 那些不是。
时间单位 min 、能量单位 J 、体积单位 L 、质量单位 μg 、长度单位 nm 、温度单位 $^\circ\text{C}$

4. 简述摩尔的定义。

五、计算题(30 分)

1. 香草醛, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, 产生于天然香草的提取物中, 作为调味品使用。将 37.2 mg 的香草醛样品溶解于 168.5 mg 二苯醚, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ 。香草醛的质量摩尔浓度是多少?
2. 果糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 是最甜的糖, 来源于蜂蜜和水果中, 几乎比蔗糖甜两倍。应该加多

少水到 1.75g 的果糖中才能给出 $0.125\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的浓度?

3. 咖啡因的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, 是在茶和咖啡中被发现的一种兴奋剂。将样品溶于 45.0g 氯仿, CHCl_3 , 得到 $0.0946\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液, 应加咖啡因多少克?

4. 1.000L 硫酸铝钾溶液含 118.6mg 的 12-水合硫酸铝钾样品, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。计算:

(1) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 的物质的量浓度;

(2) SO_4^{2-} 的物质的量浓度;

(3) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 的质量摩尔浓度, 假定溶液的密度是 $1.00\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5. 某杀菌剂含过氧化氢 H_2O_2 , 浓度为 $0.655\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 过氧化氢的摩尔分数为多少?

6. 9.75g 乙醇中溶解了某化合物 0.0653g。溶液的质量摩尔浓度是 $0.0368\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。计算化合物的相对分子量。

7. $0.763\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸 ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 的密度是 $1.004\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 醋酸的质量摩尔浓度是多少?

(魏祖期)

第二章 稀溶液的依数性

教学基本要求

1. 掌握稀溶液渗透压力的概念、渗透现象发生的条件和方向、van't Hoff 方程式。
2. 熟悉稀溶液下列依数性 溶液的蒸气压下降、溶液的沸点升高、溶液的凝固点降低,熟悉稀溶液几种依数性之间的换算,会利用稀溶液依数性计算溶质的相对分子质量。
3. 了解渗透压力在医学上的意义,明确电解质溶液的依数性、渗透浓度、等渗、高渗和低渗等概念。

内容提要

第一节 溶液的蒸气压下降

一、蒸 气 压

在物理化学中将研究系统中物理性质和化学性质相同的均匀部分称为“相”,相与相之间有界面,同一物质不同相之间可以互相转化,即发生相变。在一定温度下,将水放进密闭容器,一部分水分子将逸出表面成为水蒸气分子,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,称为凝结。当蒸发速度与凝结速度相等时,气相和液相处于平衡状态:



式中 l 代表液相, g 代表气相。与液相处于平衡的蒸气所具有的压力称为水的饱和蒸气压,简称蒸气压,单位为 kPa 。

蒸气压与物质本性有关。在同一温度下,蒸气压大的物质称为易挥发物质。本章涉及的溶质都视为难挥发性物质,即忽略其蒸气压。

蒸气压与温度有关,同一种物质,温度愈高,蒸气压也就愈大。

相变的方向是由蒸气压大的向小的转变。 0°C 时液相水与固相水(冰)的蒸气压均为 0.6106kPa ,所以两相共存。若为 -5°C ,冰的蒸气压为 0.4013kPa ,小于液相水的蒸气压 (0.4213kPa),水就自发转变为冰。

二、溶液的蒸气压下降

若在水中加入一种难挥发的非电解质溶质,使成稀溶液 ($\leq 0.2\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$),此时,原来表面为纯水分子所占据的部分液面被溶质分子所占据,而溶质分子几乎不会挥发,故单位时间内从表面逸出的水分子数减少。当蒸发与凝结重新达平衡时,溶液的蒸气压低于同温度下纯水的蒸气压,亦即溶液的蒸气压下降。拉乌尔(Raoult FM)研究得出了一定温

度下难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值(Δp)与溶液质量摩尔浓度关系的著名的拉乌尔定律:

$$\Delta p = K \cdot b_B \quad (2.1)$$

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。

上式表明: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,而与溶质的种类和本性无关。如相同质量摩尔浓度的尿素溶液、葡萄糖溶液、蔗糖溶液,这三者的蒸气压降低值应该是相等的。

第二节 溶液的沸点升高和凝固点降低

一、溶液的沸点升高

溶液的蒸气压与外界压力相等时的温度称为溶液的沸点。正常沸点指外压为101.3kPa时的沸点。如在101.3kPa下水的沸点为100℃。而在稀溶液中,由于加入难挥发性溶质,致使溶液的蒸气压下降。从图2-1中可见,在 T_b^0 时溶液的蒸气压和外界的大气压(101.3kPa)并不相等,只有在大于 T_b^0 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多少有关,而蒸气压降低又与溶液的质量摩尔浓度成正比,可见沸点升高也应和溶液的质量摩尔浓度成正比。即

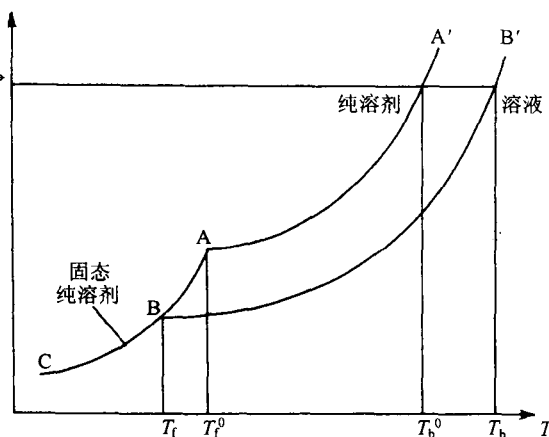


图2-1 稀溶液的沸点升高和凝固点下降示意图

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K_b \cdot b_B \quad (2.2)$$

式中, ΔT_b 为沸点升高数值; b_B 为溶液的质量摩尔浓度; K_b 为溶剂的质量摩尔沸点升高常数,它是溶剂的特征常数,随溶剂的不同而不同。

二、溶液的凝固点降低

物质的凝固点是指在其外压时,其液相和固相的蒸气压相等并能共存的温度。如在101.3kPa外压时,纯水和冰在0℃时的蒸气压均为0.611kPa,0℃即为水的凝固点。而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,水和冰的蒸气压曲线只有在0℃以下的某一温度 T_f 时才能相交,也即在0℃以下才是溶液的凝固点,显然 $T_f < T_f^0$,溶液的凝固点降低了。由于溶液的凝固点降低也是溶液的蒸气压降低所引起的,因此凝固点的降低也与溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比。即

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f b_B \quad (2.3)$$

式中, ΔT_f 为凝固点降低数值; K_f 为溶剂的质量摩尔凝固点降低常数, 也是溶剂的特征常数, 随溶剂的不同而不同。

应当注意, K_b, K_f 分别是稀溶液的 $\Delta T_b, \Delta T_f$ 与 b_B 的比值, 不能机械地将 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, $\Delta T_b, \Delta T_f$ 与 b_B 之间已不成正比。

溶质的相对分子质量可通过溶液的沸点升高及凝固点降低方法进行测定。在实际工作中, 常用凝固点降低法, 这是因为: ①对同一溶剂来说, K_f 总是大于 K_b , 所以凝固点降低法测定时的灵敏度高; ②用沸点升高法测定相对分子质量时, 往往会因实验温度较高引起溶剂挥发, 使溶液变浓而引起误差; ③某些生物样品在沸点时易被破坏。

第三节 溶液的渗透压力

一、渗透现象和渗透压力

如将蔗糖溶液和水用理想半透膜(只允许水通过而不允许溶质通过的薄膜)隔开, 并使膜内溶液的液面和膜外水的液面相平, 不久, 即可见膜内液面升高。我们把溶剂透过半透膜进入溶液的自发过程称为渗透。

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数比由溶液中进入纯溶剂的多, 而溶质分子不能通过半透膜, 致使溶液的液面升高。液面升至一定高度后, 膜内的静水压力增大, 而使膜内外水分子向相反方向扩散的速度相等, 这时膜内液面不再升高, 体系处于渗透平衡状态。如果膜两侧为浓度不等的两个溶液, 也能发生渗透现象。溶剂(水)渗透的方向为: 从稀溶液向浓溶液渗透。

为了阻止渗透的进行, 即保持膜内外液面相平, 必须在膜内溶液一侧施加一额外压力, 通常习惯上用额外施加的压力表示溶液渗透压力。渗透压力用符号 Π 表示, 单位为 kPa。

产生渗透现象的必备条件为: ①有半透膜存在; ②半透膜两侧单位体积内溶剂分子数不等。

二、溶液的渗透压力与浓度及温度的关系

van't Hoff 指出: “稀溶液的渗透压力与溶液的物质的量浓度和温度的关系同理想气体方程一致”。即

$$\Pi V = nRT \quad (2.4)$$

$$\Pi = \frac{n}{V} RT = c_B RT \quad (2.5)$$

式中, Π 是溶液的渗透压力, V 是溶液体积, n 是溶质的物质的量, c_B 是溶液的物质的量浓度, R 是理想气体常数(为 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$)。van't Hoff 定律说明, 在一定温度下, 稀溶液的渗透压力只决定于单位体积溶液中所含溶质粒子数, 而与溶质的本性无关。因此, 渗透压力也是稀溶液的一种依数性。

应该注意,该定律数学表达式虽与理想气体方程式相似,但溶液渗透压力与气体压力本质上不相同。

对于稀溶液, $c_B \approx b_B$, 所以
$$\Pi = RT b_B \quad (2.6)$$

常用渗透压力法来测定高分子物质的相对分子质量。

三、渗透压力在医学上的意义

(一) 电解质溶液的依数性

强电解质在溶液中完全解离成相应的正、负离子。相对纯水而言,溶液中任何质点(分子、离子)均可产生渗透压力,一个 Na^+ 和一个葡萄糖分子在产生渗透压力的作用是相等的。所以,对于强电解质溶液,其依数性公式为

$$\Delta T_b = iK_b b_B \quad (2.7)$$

$$\Delta T_f = iK_f b_B \quad (2.8)$$

$$\Pi = iRT b_B \quad (2.9)$$

这里 i 为校正因子,即 1“分子”电解质解离出的离子个数。如 NaCl 、 CaSO_4 , $i = 2$; MgCl_2 、 Na_2SO_4 , $i = 3$ 。

(二) 渗透浓度

能产生渗透压力的物质(分子、离子)统称为渗透活性物质,医学上用渗透浓度表示渗透活性物质的总浓度,单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,符号为 c_{os} ,它表示单位体积溶液中所含渗透活性物质的总质点数。

(三) 体液渗透压力的测定

(略)

(四) 等渗、高渗和低渗溶液

渗透压的高低是相对的。

医学上以血浆的渗透压力作为比较标准:渗透压力与血浆渗透压力 ($280 \sim 320 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 相等的溶液称为等渗溶液, $c_{os} > 320 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为高渗溶液, $c_{os} < 280 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为低渗溶液。生理盐水 ($9 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液) 和 $50 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液都是等渗溶液。

若将红细胞置于低渗溶液中,由于细胞膜是半透膜,因此低渗溶液中的水分将进入红细胞,最后细胞膜破裂,导致溶血;反之,将红细胞放入高渗溶液中,红细胞中的水分将进入高渗溶液,致使细胞皱缩,这种现象称为胞浆分离;而如放入等渗溶液,红细胞正常形态不发生变化。

(五) 晶体渗透压力和胶体渗透压力

高分子物质(如蛋白质)产生的渗透压力称为胶体渗透压力,小分子物质(如无机盐类、葡萄糖等)产生的渗透压力称为晶体渗透压力。由于小分子物质产生的质点数远大于大分子物质的质点数,故晶体渗透压力大于胶体的渗透压力。胶体渗透压力对于调节血浆和细胞间液之间水的转移起重要作用,而晶体渗透压力对于调节细胞间液和细胞内液之间的水的转移起重要的作用。

对于难挥发的非电解质稀溶液来说,质量摩尔浓度与物质的量浓度近乎相等,故稀溶液的 4 个依数性可以互相联系起来,可以互相换算。即:

$$b_B = \frac{\Delta p}{K} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{\Delta T_f}{K_f} \approx \frac{\Pi}{RT}$$

典型例题分析

例 2-1 已知异戊烷 C_5H_{12} 的摩尔质量 $M = 72.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 20.3°C 的蒸气压为 77.31 kPa 。现将一难挥发性非电解质 0.0697 g 溶于 0.891 g 异戊烷中, 测得该溶液的蒸气压降低了 2.32 kPa 。

- (1) 试求出异戊烷为溶剂时 Raoult 定律中的常数 K ;
 (2) 求加入的溶质的摩尔质量。

解 (1)
$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{\frac{m_A}{M_A}}$$

$$\Delta p = p^0 x_B = p^0 \frac{n_B}{m_A} M_A = p^0 M_A b_B = K b_B$$

$$K = p^0 M_A$$

对于异戊烷有
$$K = p^0 M_A = 77.31 \text{ kPa} \times 72.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5578 \text{ kPa} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.578 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)
$$\Delta p = K b_B = K \frac{m_B}{M_B m_A}$$

$$M_B = K \frac{m_B}{\Delta p \cdot m_A} = 5.578 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \frac{0.0697 \text{ g}}{2.32 \text{ kPa} \times \frac{0.891}{1000} \text{ kg}} = 188 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 2-2 一种液体的凝固点是 -0.50°C , 求其沸点及此溶液在 0°C 时的渗透压力 (已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解 稀溶液的四个依数性是通过溶液的质量摩尔浓度相互关联的, 即

$$b_B = \frac{\Delta p}{K} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{\Delta T_f}{K_f} \approx \frac{\Pi}{RT}$$

因此, 只要知道四个依数性中的任一个, 即可通过 b_B 计算其他的三个依数性。

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.500 \text{ K}}{1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.269 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_b = K_b b_B = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.269 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.138 \text{ K}$$

故其沸点为 $100 + 0.138 = 100.138^\circ\text{C}$

0°C 时的渗透压 $\Pi = cRT \approx b_B RT$

$$= 0.269 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273 \text{ K}$$

$$= 0.269 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273 \text{ K}$$

$$= 610 \text{ kPa}$$

例 2-3 按溶液的凝固点由高到低的顺序排列下列溶液:

- ① $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖溶液 ② $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液

- ③ $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的尿素溶液 ④ $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的萘的苯溶液

解 这里要考虑多种因素:溶剂的凝固点、溶剂的摩尔凝固点降低常数、溶液的质量摩尔浓度、溶质是电解质还是非电解质。

①②③的溶剂为水, $T_f^0 = 0^\circ\text{C}$, $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta T_f(\text{葡萄糖}) = \Delta T_f(\text{尿素}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.186 \text{ K}$$

$$T_f(\text{葡萄糖}) = T_f(\text{尿素}) = -0.186^\circ\text{C}。$$

④的溶剂为苯, $T_f^0 = 5.50^\circ\text{C}$, $K_f = 5.10 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta T_f(\text{萘}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 5.10 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.510 \text{ K}$$

$$T_f(\text{萘}) = 5.50 - 0.510 = 4.99^\circ\text{C}。$$

②为强电解质溶液,其他为非电解质溶液。

$$\Delta T_f(\text{NaCl}) = 2 \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.372 \text{ K}$$

$$T_f(\text{NaCl}) = -0.372^\circ\text{C}。$$

综合以上因素,凝固点由高到低的顺序为④ > ① = ③ > ②。

学生自我测试题

一、判断题(对的打√,错的打×,共10分)

1. 由于乙醇比水易挥发,故在相同温度下乙醇的蒸气压大于水的蒸气压。 ()
2. 在液体的蒸气压与温度的关系图上,曲线上的任一点均表示气、液两相共存时的相应温度及压力。 ()
3. 将相同质量的葡萄糖和尿素分别溶解在 100g 水中,则形成的两份溶液在温度相同时的 Δp 、 ΔT_b 、 ΔT_f 、 Π 均相同。 ()
4. 若两种溶液的渗透压力相等,其物质的量浓度也相等。 ()
5. 某物质的液相自发转变为固相,说明在此温度下液相的蒸气压大于固相的蒸气压。 ()
6. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液的渗透压力等于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液的渗透压力。 ()
7. 两个临床上的等渗溶液只有以相同的体积混合时,才能得到临床上的等渗溶液。 ()
8. 将浓度不同的两种非电解质溶液用半透膜隔开时,水分子从渗透压力小的一方渗透压力大的一方渗透。 ()
9. $c_{\infty}(\text{NaCl}) = c_{\infty}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$,在相同温度下,两种溶液的渗透压力相同。 ()
10. 一块冰放入 0°C 的水中,另一块冰放入 0°C 的盐水中,两种情况下发生的现象一样。 ()

二、选择题(将每题一个正确答案的标号选出,每题2分,共30分)

1. 有下列水溶液:① $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、② $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl、③ $0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 。在相同温度下,蒸气压由大到小的顺序是 ()
 - A. ② > ① > ③
 - B. ① > ② > ③
 - C. ② > ③ > ①
 - D. ③ > ② > ①
 - E. ① > ③ > ②

2. 下列几组用半透膜隔开的溶液,在相同温度下水从右向左渗透的是 ()
- 5% 的 $C_6H_{12}O_6$ || 2% 的 NaCl
 - $0.050\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl || $0.080\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $C_6H_{12}O_6$
 - $0.050\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的尿素 || $0.050\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖
 - $0.050\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $MgSO_4$ || $0.050\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $CaCl_2$
 - 0.90% 的 NaCl || 2% 的 NaCl
3. 与难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压降低、沸点升高、凝固点降低有关的因素为 ()
- 溶液的体积
 - 溶液的温度
 - 溶质的本性
 - 单位体积溶液中溶质质点数
 - 以上都不对
4. 50g 水中溶解 0.5g 非电解质,101.3kPa 时,测得该溶液的凝固点为 -0.31°C ,水的 $K_f = 1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,则此非电解质的相对分子质量为 ()
- 60
 - 30
 - 56
 - 28
 - 280
5. 欲较精确地测定某蛋白质的相对分子质量,最合适的测定方法是 ()
- 凝固点降低
 - 沸点升高
 - 渗透压力
 - 蒸气压下降
 - 以上方法都不合适
6. 欲使相同温度的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式表示) ()
- 质量摩尔浓度相同
 - 物质的量浓度相同
 - 质量浓度相同
 - 质量分数相同
 - 渗透浓度相同
7. 用理想半透膜将 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液和 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液隔开时,在相同温度下将会发生的现象是 ()
- 蔗糖分子从蔗糖溶液向 NaCl 溶液渗透
 - Na^+ 从 NaCl 溶液向蔗糖溶液渗透
 - 水分子从 NaCl 溶液向蔗糖溶液渗透
 - 互不渗透
 - 水分子从蔗糖溶液向 NaCl 溶液渗透
8. 相同温度下,下列溶液中渗透压力最大的是 ()
- $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)溶液
 - $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖($M_r = 180$)溶液
 - 生理盐水
 - $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠($C_3H_5O_3\text{Na}$)溶液
 - $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $CaCl_2$ 溶液
9. 能使红细胞发生皱缩现象的溶液是 ()
- $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液
 - $12.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液