

手边不可缺少的学习帮手，伴你走过漫长的求学之路

药学笔记系列丛书

总主编 谭毓治

最新独家出版
药学笔记

无机化学笔记

主编 刘云军

板书与教案——重点难点，一目了然

重点词汇——中英对照，强化记忆

自我测试与考研实战——举一反三，注重应用

相关链接——趣味学习，博古通今

助记图表——提纲挈领，掌握规律



科学出版社

www.sciencep.com

药学笔记系列丛书

总主编 谭毓治

无机化学笔记

主 编 刘云军

副主编 何丽新 管小艳

科 学 出 版 社

北 京

• 版权所有 侵权必究 •

举报电话:010-64030229,010-64034315,13501151303(打假办)

内 容 简 介

本书为《药学笔记系列丛书》的一个分册,以卫生部“十一五”国家级规划教材药学专业用《无机化学》(第六版)为主要参考,将无机化学的教学内容以板书与教案的形式进行表述。全书共分十三章,各章包括板书与教案、重点词汇、自我测试与考研实战等几大板块,有助于学生循序渐进地提高思维能力,把握正确的思维方向,更好地掌握所学知识。

本书主要作为药学类各专业本(专)科学生,包括成人教育、自学考试学生学习的辅导教材,也可作为研究生考试的辅导教材,对从事相关学科教学的教师和参加药学专业职称晋升考试的人员亦有很好的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学笔记 / 刘云军主编. — 2 版. — 北京: 科学出版社, 2009
(药学笔记系列丛书/谭毓治总主编)

ISBN 978-7-03-026104-5

I. 无… II. 刘… III. 药物化学: 无机化学—高等学校—教学参考资料 IV. R914.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 215857 号

策划编辑: 王 霞 / 责任编辑: 王 红 / 责任校对: 陈玉凤
责任印制: 刘士平 / 封面设计: 黄 超

版权所有, 违者必究。未经本社许可, 数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

×

2010 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2010 年 1 月第一次印刷 印张: 12 1/2

印数: 1-5 000 字数: 289 000

定价: 24.80 元

如有印装质量问题, 我社负责调换

《药学笔记系列丛书》编委会

总主编 谭毓治

编 委 (以姓氏笔画为序)

龙晓英

刘云军

严寒静

吴文娟

宋粉云

张万金

赵 红

姬生国

程力惠

温金莲

谭毓治

秘 书 陈小夏

《无机化学笔记》编写人员

主 编 刘云军

副主编 何丽新 管小艳

编 者 (以姓氏笔画为序)

王湘利 刘云军 何丽新

洪显兰 姚秀琼 徐星满

覃爱苗 蔡秀兰 管小艳

《药学笔记系列丛书》前言

为帮助药学及相关专业学生学习、复习、掌握主要基础课、专业基础课及专业课的知识及其学习运用方法,今年初,科学出版社编辑和有关领导选定了这个题目,组织出版一套适合于药学及相关专业主要课程的笔记系列丛书,并把写作的任务交给了我们。参加撰写这套丛书的二十余所院校的近八十位作者,均是教学经验丰富的教学一线的老师。在编写过程中,主要参考了普通高等教育“十一五”国家级规划教材(供药学专业使用),以及全国几个主要药学院校有关课程的教学大纲,并结合了编者多年的教学经验。

这套丛书共选择药学专业的十一门主要课程,包括无机化学、有机化学、物理化学、分析化学、药用植物学、生药学、药理学、药物分析、药物化学、天然药物化学、药剂学。

每章编写内容分为板书与教案、重点词汇、自我测试与考研实战(练习题均附有参考答案)、助记图表、相关链接等。板书与教案部分以各章节主要知识点为脉络,详解重难点,是教学的重点和复习的重点。重点词汇列出了各章的主要专业术语或主要药名的中英文,强化学生记忆。自我测试与考研实战吸收历年考试及考研试题,并附有参考答案,可供学习者自我检测之用。助记图表将各章重要内容进行提炼、总结和归纳,形成图或表,把理解记忆、形象记忆、比较记忆结合起来,有利于对内容的记忆和掌握。相关链接收集了与各章内容相关的进展、小提示、背景知识、药物发展史或趣闻小品等,有利于活跃版面,扩展知识面。每本书的字数控制在各门课程教科书的40%左右,有利于帮助同学们在厚厚的教材中抓住重点。对于临考考生,本书又可以成为离开教材仍能独立使用的贴身笔记。

本套丛书主要作为药学类专业本(专)科学生,包括成人教育、自学考试学生的辅导教材,也可作为研究生考试的辅导教材使用。对从事药学教学的教师和参加药学专业人员职称晋升考试者,亦有很好的参考价值。

我们希望这套丛书变成一组开启药学知识宝库的钥匙,奉献给正在勤奋学习、不断思考、不断进步的同学们!

在本套丛书即将出版之际,感谢参与本套丛书编写和审校的人员,他们付出了很多心血和时间。尽管我们注入大量心血,但疏忽纰漏之处在所难免,恳请广大读者提出建议和批评。联系信箱:tanyuzhi@163.com。

总主编 谭毓治

2009年10月18日于广东药学院

前 言

无机化学是医药院校药学、预防医学、检验、卫生等专业一门重要的专业基础课,随着无机化学知识不断丰富,如何在有限学时内掌握无机化学基本原理和元素知识,如何提高学习效率,如何应用所学的知识提高分析问题和解决问题的能力,始终是学生感到非常头痛的问题。为了解决这个难题,我们组织华南理工大学王湘利(第六章),华中师范大学徐星满(第三章),桂林理工大学覃爱苗(第十一章),韶关学院洪显兰(第四章),广东药学院蔡秀兰(第五章)、姚秀琼(第二章)、管小艳(第八章、第九章)、何丽新(第十章、第十二章、第十三章)、刘云军(第一章、第七章)共同编写了这本无机化学笔记。

本书的宗旨是在帮助学生深入掌握无机化学基础理论和基本知识的同时,帮助他们将所学的知识融会贯通,从而提高分析和解决有关化学问题的能力,逐步形成独立思考和独立判断的能力。为便于教师备课和学生掌握知识,我们将无机化学的知识以读书笔记的形式进行编排。本书最大特点在于先列出知识点,然后详细分析,这种分析特别有助于学生提高思维能力,把握正确的思维方向;最后以例题的形式巩固相关知识点;并且每章附有一定的习题供学生练习,以期让学生更好地掌握所学知识。

本书在编写过程中得到了广东药学院无机教研室全体老师的支持和帮助,在此表示衷心感谢!

因编者水平有限,书中难免有错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2009年10月

目 录

第一章 溶液	(1)	二、核外电子的运动状态	(71)
一、溶液	(1)	三、核外电子排布和元素周期律	(75)
二、溶液的浓度	(1)	四、电子层结构与元素周期表	(78)
三、稀溶液的依数性	(3)	五、元素基本性质的周期性	(79)
四、电解质溶液	(7)	第九章 分子结构	(87)
第二章 化学反应的方向	(12)	一、离子键理论	(87)
一、热力学第一定律	(12)	二、共价键理论	(90)
二、化学反应的热效应	(14)	三、分子间作用力	(97)
三、化学反应的方向性	(17)	第十章 配位化合物	(106)
第三章 化学反应速率	(25)	一、配合物的组成	(106)
一、化学反应速率表示方法	(25)	二、配合物的命名	(107)
二、影响化学反应速率的因素	(25)	三、配合物的异构现象	(108)
三、反应速率理论	(28)	四、配合物的价键理论	(108)
第四章 化学平衡	(33)	五、晶体场理论	(110)
一、平衡常数	(33)	六、配位平衡常数	(115)
二、化学平衡的移动	(37)	七、影响配合物稳定性的因素	(116)
第五章 酸碱平衡	(43)	八、配位平衡的移动	(117)
一、酸和碱	(43)	九、生物体内的配合物和配合物 药物	(119)
二、酸碱平衡	(45)	第十一章 s 区元素	(124)
三、酸碱质子传递平衡的移动	(47)	一、通性	(124)
第六章 沉淀溶解平衡	(53)	二、单质	(124)
一、溶度积原理	(53)	三、重要化合物的性质	(126)
二、难溶电解质的沉淀和溶解	(55)	四、生物学效应及常用药物	(130)
第七章 氧化还原	(61)	第十二章 p 区元素	(135)
一、氧化还原反应的实质	(61)	一、价层电子结构特征及性质	(135)
二、电池电动势和电极电势	(62)	二、氧化物水合物的酸性及氧化 还原性	(136)
三、氧化还原平衡	(64)	三、含氧酸盐的热稳定性	(137)
四、影响电极电势的因素	(65)	四、卤素通性	(138)
五、元素电势图及应用	(67)		
第八章 原子结构和元素周期律	(71)		
一、原子结构理论的发展简史	(71)		

五、卤素单质	(139)	二、单质的物理性质	(172)
六、卤化氢及氢卤酸	(140)	三、单质的化学性质	(172)
七、卤化物	(141)	四、铬和锰单质的性质及用途 ...	(172)
八、含氧酸及其盐	(142)	五、铬的重要化合物	(173)
九、拟卤素	(144)	六、锰的重要化合物	(174)
十、卤素离子的鉴定	(145)	七、铬、锰离子的鉴定	(176)
十一、卤素生物学效应及常用 药物	(145)	八、铁及其化合物	(176)
十二、氧族通性	(146)	九、钴(Ⅱ)和镍(Ⅱ)的重 要化合物	(177)
十三、氧及其化合物	(146)	十、铁、钴、镍离子的鉴定	(178)
十四、硫及其化合物	(148)	十一、铂及其化合物	(179)
十五、氧族元素离子的鉴定	(152)	十二、铂类配合物抗癌药物简介	(180)
十六、氧族生物学效应及常用 药物	(152)	十三、铜、锌、汞单质的性质及 用途	(180)
十七、氮族通性	(153)	十四、铜的重要化合物	(181)
十八、氮及其化合物	(153)	十五、锌的重要化合物	(182)
十九、磷及其化合物	(157)	十六、汞的重要化合物	(183)
二十、砷分族元素及其化合物 ...	(159)	十七、铜、银、锌、汞离子的鉴定	(183)
二十一、氮族元素离子的鉴定 ...	(161)	十八、铁的生物功能	(184)
二十二、氮族生物学效应	(161)	十九、锌和铜的生物功能	(184)
二十三、碳族元素通性	(161)	二十、铬、锰和钒的生物功能 ...	(184)
二十四、碳及其化合物	(162)	二十一、汞和镉的生物毒性	(184)
二十五、硅及其化合物	(163)	二十二、常用药物	(185)
二十六、锗分族元素及其化合物	(163)	二十三、稀土元素的原子结构与 元素性质的关系	(185)
二十七、硼族元素及其化合物 ...	(164)	二十四、稀土元素的重要化合物	(185)
二十八、碳族元素和硼族元素 离子的鉴定	(166)	二十五、稀土功能材料应用简介	(186)
二十九、碳族生物学效应及常用 药物	(166)	二十六、稀土元素的生物学效应 及常用药物	(186)
第十三章 d 区、ds 区和 f 区元素	(171)		
一、原子结构特征与元素性质的 关系	(171)		

第一章 溶 液

板书与教案

一、溶 液

(一) 溶液的基本概念

溶液是指两种或两种以上物质均匀、稳定的混合物,包括溶质和溶剂两部分。溶液分为三种类型:①气态溶液,如空气;②液态溶液,如生理盐水;③固态溶液。

水是最常用的溶剂,如果没有特殊说明,通常说的溶液均指水溶液。

(二) 溶液的基本性质

溶质与溶剂的溶解包括物理、化学两个过程,常常伴有能量、体积和颜色变化。

(1)物理过程:溶质质点的分散过程。这个过程需要克服原有质点间的引力,伴有吸热现象。

(2)化学过程:溶质分子与溶剂分子间产生“溶剂化”作用的过程。这个过程是放热的过程。

整个溶解过程是吸热还是放热,取决于这两个过程的热效应。如果吸热大于放热,则溶解过程吸热;如果吸热小于放热,则溶解过程放热。

(三) 溶解度

溶解度:在指定的温度下,单位体积(如 1 L)饱和溶液中所含溶质的量(质量或物质的量)称为溶解度。其单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

“相似相溶”规则:极性分子溶质易溶于极性分子溶剂,非极性分子溶质易溶于非极性分子溶剂,如 I_2 (非极性分子)易溶于 CCl_4 (非极性分子),难溶于 H_2O (极性分子)。

二、溶液的浓度

(一) 浓度的表示方法

1. 质量浓度

物质 B 的质量浓度(ρ_B)为其质量(m_B)除以溶液的体积(V),按照国际单位制(SI),其单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,常用单位是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

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

2. 质量分数

溶质 B 的质量分数(ω_B)为其质量(m_B)与溶液的质量(m)之比。

$$\omega_B = \frac{m_B}{m}$$

3. 质量摩尔浓度

溶质 B 的质量摩尔浓度(b_B)为其物质的量(n_B)除以溶剂 A 的质量(m_A),其 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

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

[例 1-1] 2 g NaOH 溶于 100 g 水,该溶液的质量摩尔浓度是多少?

解:NaOH 的物质的量(M_B 为 NaOH 摩尔质量)为

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{2 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol}$$

该溶液的质量摩尔浓度为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{0.05 \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

4. 物质的量浓度

溶质 B 的物质的量浓度(c_B)为其物质的量(n_B)除以溶液的体积(V),其 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[例 1-2] 将 90 g 葡萄糖(摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)溶于水,配成 1 L 溶液,该溶液的物质的量浓度是多少?

解:90 g 葡萄糖的物质的量为 $n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{90 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}$

该溶液的物质的量浓度为

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. 摩尔分数

物质 B 的摩尔分数(χ_B)为其物质的量(n_B)与溶液总的物质的量(n)之比。

$$\chi_B = \frac{n_B}{n}$$

如果溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成,则

$$\chi_A + \chi_B = \frac{n_A}{n} + \frac{n_B}{n} = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = 1$$

[例 1-3] 某混合物中,物质 A 为 3 mol,B 为 2 mol,C 为 1 mol,则 A、B、C 的摩尔分数分别为多少?

解:总的物质的量为 $n = 3 \text{ mol} + 2 \text{ mol} + 1 \text{ mol} = 6 \text{ mol}$,则 A、B、C 的摩尔分数分别为

$$\chi_A = \frac{n_A}{n} = \frac{3 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} = \frac{1}{2}, \quad \chi_B = \frac{n_B}{n} = \frac{2 \text{ mol}}{6 \text{ mol}} = \frac{1}{3}, \quad \chi_C = \frac{n_C}{n} = \frac{1}{6}$$

(二) 浓度之间的换算关系

物质的量浓度(c_B)与质量分数、溶液密度之间的换算:

$$c_B = \frac{d\omega_B}{M_B}$$

物质的量浓度(c_B)与质量摩尔浓度、溶液密度之间的换算:

$$c_B = \frac{db_B}{1+b_B M_B}$$

式中, d 为溶液密度, $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$; ω_B 为质量分数; b_B 为质量摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; M_B 为溶质的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[例 1-4] 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 98%, 计算 H_2SO_4 的物质的量浓度。

解: H_2SO_4 的摩尔质量为 $98 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据 $c_B = \frac{d\omega_B}{M_B}$, 得

$$c_B = \frac{d\omega_B}{M_B} = \frac{1.84 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \times 98\%}{98 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

三、稀溶液的依数性

难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压, 这类性质仅由其所含溶质分子的数目决定, 而与溶质的本性无关, 这些性质称作稀溶液的依数性。

1. 蒸气压下降

(1) 饱和蒸气压: 在一定温度下, 密闭容器中的水分子, 当蒸发速度和凝聚速度相等时, 体系达到动态平衡, 此时液面上方气态水分子所产生的压力称为该温度下水的饱和蒸气压, 简称水的蒸气压, 用符号 p 表示, 单位 Pa 或 kPa。

饱和蒸气压与物质的本性和外界温度有关。不同物质具有不同的饱和蒸气压。同一物质的饱和蒸气压随温度的升高而增大。

(2) 溶液蒸气压下降: 如果往水中加入一些难挥发的非电解质(如蔗糖), 溶液的饱和蒸气压总是低于同温度下纯溶剂的饱和蒸气压, 这种现象称为溶液的蒸气压下降。

Raoult 定律: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降(Δp)与溶质 B 的摩尔分数(χ_B)成正比, 而与溶质的本性无关, 其数学表达式为

$$\Delta p = p^0 - p = p^0 \chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} p^0$$

式中, Δp 为溶液蒸气压降低值, kPa; p^0 为纯溶剂的饱和蒸气压, kPa; p 为同温度下溶液的饱和蒸气压, kPa; χ_B 为 B 的摩尔分数; n_A, n_B 分别为溶剂和溶质的物质的量, mol。

对于稀溶液, $n_A \gg n_B$, $n_A + n_B \approx n_A$, 所以

$$\Delta p = p^0 \chi_B = \frac{n_B}{n_A} p^0$$

$$\chi_B \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{\frac{m_A}{M_A}} = b_B M_A$$

$$\Delta p = \chi_B p^0 = b_B M_A p^0 = k b_B \quad (k = M_A p^0)$$

[例 1-5] 计算 25℃ 时含有 136.8 g 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)与 432 g 水的溶液的蒸气压降低值和该溶液的蒸气压, 已知 25℃ 时水的蒸气压为 3.168 kPa。

解: 已知蔗糖的摩尔质量为 $342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 蔗糖的物质的量为

$$n_B = \frac{136.8 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.4 \text{ mol}, n_A = \frac{432 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 24 \text{ mol}$$

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{0.4 \text{ mol}}{0.4 \text{ mol} + 24 \text{ mol}} = 0.0164$$

$$\Delta p = \chi_B p^0 = 0.0164 \times 3.168 \text{ kPa} = 0.0520 \text{ kPa}$$

$$\text{该溶液的蒸气压} \quad p = p^0 - \Delta p = 3.168 \text{ kPa} - 0.0520 \text{ kPa} = 3.116 \text{ kPa}$$

2. 沸点升高

(1) 液体的沸点: 液体的饱和蒸气压随温度的升高而增大, 当它等于外界压力时, 液体开始沸腾, 此时的温度称作该液体的沸点, 纯液体的沸点是恒定的。

液体的沸点取决于外界的压力, 外界压力越大, 沸点越高。

(2) 溶液的沸点升高(ΔT_b): 若在纯溶剂中加入难挥发非电解质, 溶液的沸点就会比纯溶剂的沸点升高, 这一现象称为溶液的沸点升高。

根据 Raoult 定律, 稀溶液沸点升高, 其数学表达式如下:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = k_b \cdot b_B$$

式中, k_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数, $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶液的质量摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; T_b 为溶液的沸点, K ; T_b^0 为溶剂的沸点, K 。

[例 1-6] 2.7 g 葡萄糖溶于 20.0 g 水中所得溶液的沸点升高多少度? 溶液的沸点是多少? 已知水的 $k_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 葡萄糖的物质的量为 $n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{2.7 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.015 \text{ mol}$, 其质量摩尔浓度为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{0.015 \text{ mol}}{20.0 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

因此, 该溶液的沸点升高为

$$\Delta T_b = k_b \cdot b_B = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.75 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.39 \text{ K}$$

溶液的沸点为

$$T_b = \Delta T_b + T_b^0 = 0.39 \text{ K} + 373 \text{ K} = 373.39 \text{ K}$$

[例 1-7] 按溶液的沸点由高到低的顺序排列下列溶液:

- ① $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖溶液; ② $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的尿素溶液;
③ $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的萘的苯溶液; ④ $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液。

解: 已知水的摩尔沸点升高常数 $k_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 苯的摩尔沸点升高常数 $k_b = 2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

① $\Delta T_b = k_b b_B = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.052 \text{ K}$; ② $\Delta T_b = k_b b_B = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.052 \text{ K}$; ③ $\Delta T_b = k_b b_B = 2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.253 \text{ K}$; ④ NaCl 为强电解质, $\Delta T_b = 2 k_b b_B = 2 \times 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.104 \text{ K}$ 。

溶液的沸点升高越多, 溶液的沸点越高, 因此这些溶液的沸点顺序为

$$T_b(3) > T_b(4) > T_b(2) = T_b(1)$$

3. 溶液的凝固点降低

(1) 纯液体的凝固点: 纯液体的凝固点 (T_f^0) 是指在某一外压时, 其液相和固相的蒸气压相等并共存时的温度, 如纯水和冰在 0°C 时的蒸气压均为 0.611 kPa , 0°C 为水的凝固点。

(2) 溶液的凝固点: 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, 对于水而言, 是指水开始变成冰析出时的温度。溶液的凝固点比纯溶剂的凝固点低。

凝固点降低的数学表达式为

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = k_f b_B$$

式中, ΔT_f 为溶液的凝固点降低, K ; T_f^0 为纯溶剂的凝固点, K ; T_f 为溶液的凝固点, K ; k_f 为溶剂的摩尔凝固点降低常数, $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

溶液凝固点降低原理的应用:

1) 在北方寒冷的冬天, 常在汽车水箱中加入甘油或乙二醇以降低水的凝固点, 防止因水结冰引起的体积增大而导致水箱胀裂。

2) 冬季路面积雪, 常在路面撒一些盐促使溶解, 防止因路滑而造成交通事故。

3) 冰盐混合物用作制冷剂, 用于食品的贮藏、运输过程。

[例 1-8] 2.76 g 甘油溶于 200 g 水中, 计算该溶液的凝固点。已知水的 $k_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 甘油的摩尔质量为 $92.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 甘油的质量摩尔浓度为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{m_A} = \frac{m_B}{m_A M_B} = \frac{2.76 \text{ g}}{92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 200 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = k_f \cdot b_B = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.279 \text{ K}$$

故该溶液的凝固点为

$$T_f = T_f^0 - \Delta T_f = 0^\circ\text{C} - 0.279^\circ\text{C} = -0.279^\circ\text{C}$$

4. 溶液的渗透压

(1) 渗透现象和渗透压

1) 渗透现象: 溶剂分子通过半透膜从纯溶剂向溶液或从稀溶液向较浓溶液净迁移的现象。

2) 渗透现象产生的两个必要条件: 半透膜的存在和膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等, 即半透膜和膜两侧存在浓度差。

3) 渗透压: 为维持只允许溶剂分子通过的膜所隔开的溶液与溶剂之间的渗透平衡而需要的额外压力。渗透压的符号为“ Π ”, 单位 Pa 或 kPa。

4) 反渗透现象: 若在溶液一侧施加大于渗透压的额外压力, 则溶液中将有更多的溶剂分子通过半透膜进入溶剂一侧, 这种使渗透作用逆向进行的过程称作反渗透现象。

(2) van't Hoff 定律: 1886 年, 荷兰化学家 J. H. van't Hoff 指出, 非电解质稀溶液的渗透压与溶液浓度和温度的关系是

$$\Pi = c_B RT$$

式中, Π 为渗透压, kPa; c_B 为 B 的物质的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为热力学温度, K。

对于很稀的水溶液, 溶液的物质的量浓度(c_B)近似等于其质量摩尔浓度(b_B), 因此渗透压公式可改写为

$$\Pi = b_B RT$$

[例 1-9] 在 310 K 时, 计算浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的葡萄糖溶液的渗透压, 已知葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 先求葡萄糖溶液的物质的量浓度

$$c_B = 0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times \frac{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据

$$\Pi = c_B RT$$

$$\Pi = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 310 \text{ K} = 1546 \text{ kPa}$$

[例 1-10] 人的血浆在 272.44 K 结冰, 计算在体温 310 K 时血浆的渗透压。

解: 因水的凝固点为 273 K, 故血浆的凝固点下降为

$$\Delta T_f = 273 \text{ K} - 272.44 \text{ K} = 0.56 \text{ K}$$

根据

$$\Delta T_f = K_f \cdot b_B$$

得

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f}$$

所以

$$\Pi = b_B RT = \frac{\Delta T_f}{K_f} RT$$

$$\Pi = \frac{0.56 \text{ K}}{1.86 \text{ K} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 310 \text{ K} = 776 \text{ kPa}$$

(3) 等渗、高渗和低渗溶液: 若两溶液的渗透压相等, 则称之为等渗溶液。

渗透浓度: 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, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。正常人体血浆的 $c_{os} \approx 304 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

生理等渗溶液: 渗透浓度为 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

生理高渗溶液: 渗透浓度 $c_{os} > 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

生理低渗溶液:渗透浓度 $c_{os} < 280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4)临床应用:在临床治疗中,当为病人大量输液时,要特别注意输液的浓度,否则,可能导致机体内水分调节失常及细胞变形和破坏。

1)给病人输入生理等渗溶液时,细胞内外仍处于渗透平衡状态,红细胞形状保持不变。

2)给病人输入生理低渗溶液时,血浆渗透浓度比细胞低,血浆水分子向细胞渗透,细胞膨胀,严重时使红细胞破裂,这种现象称为溶血现象。

3)给病人输入生理高渗溶液时,血浆渗透浓度比细胞高,红细胞水分子向血浆渗透,结果使红细胞萎缩。

4)人体内的肾是一个特殊的渗透器,它将代谢产生的废物经渗透随尿液排出,而将有用的蛋白留在肾小球内。

[例 1-11] 2.500 g 非电解质物质 A 溶于 1 L 水配成溶液,该溶液在 298 K 时的渗透压为 12.960 kPa,计算物质 A 的摩尔质量及溶液沸点和凝固点。已知水的 $K_b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (假设溶液的体积近似水的体积)。

解: (1)物质 A 的摩尔质量

根据

$$\Pi = c_B RT = \frac{n_B}{V} RT = \frac{m_B}{M_B V} RT$$

得

$$M_B = \frac{m_B RT}{\Pi V} = \frac{2.500 \text{ g} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{12.960 \text{ kPa} \times 1 \text{ L}} = 477.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)溶液的沸点

$$\text{物质 A 物质的量: } n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{2.500 \text{ g}}{477.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0523 \text{ mol}$$

1 L 水的质量为 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ kg}$, 溶液的质量摩尔浓度为

$$b_B = \frac{n_B}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.0523 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = 0.0523 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_b = K_b \times b_B = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.0523 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.003 \text{ K}$$

故该溶液沸点为 $T_b = 100^\circ\text{C} + 0.003^\circ\text{C} = 100.003^\circ\text{C}$

(3)溶液的凝固点

$$\Delta T_f = K_f \times b_B = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.0523 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0097 \text{ K}$$

故该溶液的凝固点为 $T_f = 0^\circ\text{C} - 0.0097^\circ\text{C} = -0.0097^\circ\text{C}$

四、电解质溶液

(一)电解质溶液的依数性

实验结果表明,电解质稀溶液的 Δp 、 ΔT_b 、 ΔT_f 、 Π 都比按照其化学式计算出的理论值大得多。其依数性的计算公式如下: