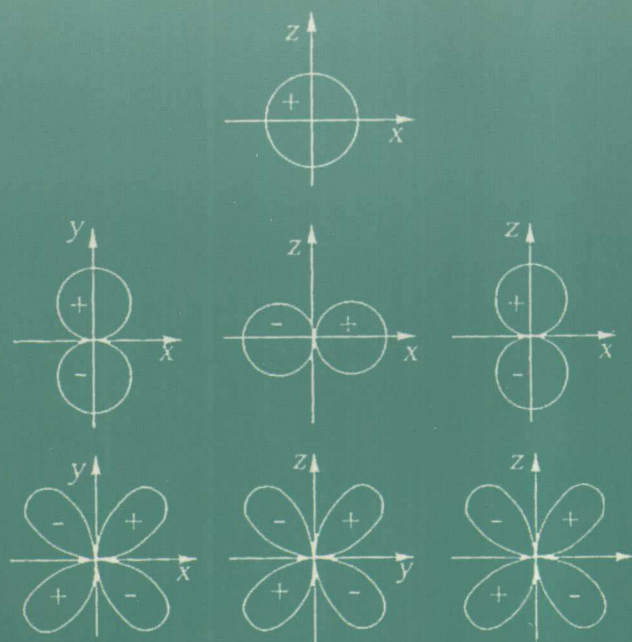


医 用 化 学 系 列 教 材

新基础化学学习指导

主编 祁嘉义



东南大学出版社

新 课 标 化 学 学 习 指 导

新课标化学学习指导

——必修1——



主编：王 强 副主编：李 明

高等医药院校教
(供临床、预防、口腔、儿科、药学等专业用)

新基础化学学习指导

主 编 祁嘉义 (南京医科大学)

副主编 (按姓氏笔画为序)

于素华 (扬州大学)

刘 杰 (南通医学院)

刘永民 (徐州医学院)

张华杰 (温州医学院)

顾 刚 (苏州大学)

谢吉民 (镇江医学院)

傅 岩 (东南大学)

编 委 按姓氏笔画为序

王 静 (徐州医学院)

朱卫华 (镇江医学院)

朱琴玉 (苏州大学)

邹志红 (东南大学)

金士道 (南通医学院)

周 萍 (南京医科大学)

林 丽 (温州医学院)

许贯虹 (南京医科大学)

东南大学出版社

内 容 提 要

《新基础化学学习指导》是医药院校《新基础化学》的配套教材。本书对《新基础化学》中各章从学习要求、内容精讲、例题分析、自我检测 4 个方面进行详解。除了原有的章节去粗取精外,新增加误差及数据处理及计算机在化学中的应用、元素与健康、色谱、环境化学基础、实验应知应会等内容,目的是迎接 21 世纪医药教育的挑战,帮助学生掌握现代化学的基本理论、基础知识,提高独立思考和解决问题的能力及科研能力,成为高素质的医药人才。

本书除适用于医药院校本科学外,还可作为医务人员知识更新及成人教育的辅助用书。

本书为适应多媒体教学,配套发行了光盘版。

图书在版编目(CIP)数据

新基础化学学习指导/祁嘉义编. —南京:东南大学出版社,2001.4

医用化学系列教材

ISBN 7-81050-701-X

I. 新... II. 祁... III. 医用化学—高等学校—教学参考资料 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 021933 号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 南京邮电学院印刷厂印刷

开本:787 mm×1092 mm 1/16 印张:12.25 字数:302.7 千字

2001 年 6 月第 1 版 2001 年 6 月第 1 次印刷

印数:11500 定价:16.00 元

(凡因印装质量问题,可直接向发行科调换。电话:025-3792327)

前 言

《新基础化学学习指导》是《新基础化学》的配套教材。《新基础化学》是刚进入医科大学的学生的一门极其重要的公共基础课。在从分子、亚分子出发来探索生命的奥秘、用化学的规律来解释医学的今天,《新基础化学》对于学生的重要性尤为突出。它不仅要为学生的后续专业课程打下坚实的化学基础,更重要的是使学生在成为高素质的医学人才的道路上一开始就受到严格的素质教育训练。

《新基础化学》的内容丰富新颖,它涉及到无机化学、分析化学、物理化学、元素化学、环境化学的基础理论、基本知识和基本技术,内容涵盖面广。为此,我们编写《新基础化学学习指导》的目的在于帮助学生尽快适应大学的化学教学,明确教学大纲的“掌握、熟悉、了解”三级要求,强化重点,弄懂难点,并通过自我检测,总结经验、找出差距,调整学习方法,充分发挥主观能动性,提高学习效率。在深入掌握基础化学的基本理论和基本知识的同时,提高自己独立思考和解决问题的能力。

全书共 18 章,其顺序与《新基础化学》一致。每章分教学要求、内容精讲、例题分析、自我检测题 4 个部分。自我检测题答案附于书后。

与其他的学习指导、辅导教材相比,《新基础化学学习指导》有如下特点:① 内容新:新增的元素与健康、色谱、环境化学基础反映了学科领域发展的新成果,适应 21 世纪的教学要求;② 更加强调学生能力的培养,强化了实验数据的处理,介绍了计算机在化学上的应用,对于培养学生的科研能力、培养高素质人才十分有用;③ 为适应先进的多媒体教学要求,特制作了《新基础化学学习指南·光盘版》。学生在电脑程序的指引下,可以知道自己的学习水平和不足。

《新基础化学学习指导》既可与人民卫生出版社出版的《基础化学》第 5 版及各医学院校自编或协编的《基础化学》教材配合使用,又可作为医务工作人员知识更新及成人教育的辅助工具。

本书由 8 所医学院校资深化学教师通力合作编写而成,按章节顺序排列,他们是:刘杰、朱琴玉、于素华、邹志红、朱卫华、金士道、谢吉民、张华杰、祁嘉义、周萍、顾刚、傅岩、王静、刘永民、林丽、许贯虹(光盘版软件设计)。编者力求写出高水平的辅助教材,但由于水平有限或考虑不周,难免有错误及不当之处,敬请各位同仁和读者批评指正。

祁嘉义

2001 年 3 月于南京

目 录

2	稀溶液的依数性	(1)
3	电解质溶液	(9)
4	沉淀溶解平衡	(18)
5	缓冲溶液	(25)
6	误差及数据处理	(33)
7	酸碱滴定法	(41)
8	化学热力学基础	(49)
9	化学反应速率	(60)
10	电极电势及其应用	(72)
11	原子结构和元素周期律	(81)
12	元素与健康	(93)
13	共价键和分子间力	(101)
14	配位化合物	(110)
15	胶体	(121)
16	可见 - 紫外分光光度法	(128)
17	色谱法	(135)
18	环境化学基础	(141)
19	实验应知应会	(155)
20	自我检测题答案	(168)

1 绪论(略)

2 稀溶液的依数性

学习要求

- 掌握溶液组成标度的表示法及其计算以及渗透压力的概念。
- 熟悉稀溶液的依数性:溶液的蒸气压下降,溶液的沸点升高,溶液的凝固点下降。
- 了解渗透压力在医学上的意义。

内容精讲

2.1 溶液组成标度的表示方法

所谓溶液组成标度,就是用来表示在一定量溶液或溶剂中所含溶质量多少的一些物理量。这里所指的量可以是质量(m)、物质的量(n)或体积(V)。

2.1.1 物质的量浓度

物质的量浓度(简称浓度)定义为物质的量除以体积,即 $c_B = n_B/V$, 式中, c_B 为物质 B 的物质的量浓度。物质的量浓度基本单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由于 m^3 太大,故常用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。物质的量还可以 mmol (毫摩尔)、 μmol (微摩尔)、 nmol (纳摩尔)等为单位。此时浓度的单位即为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

注意,在使用物质的量浓度时,必须用化学式将该物质的基本单元指明,它可以是原子、分子、离子以及其他粒子或这些粒子的特定组合体,可以是实际存在的,也可以是根据需要而指定的。

2.1.2 质量摩尔浓度

物质 B 的质量摩尔浓度等于溶液中物质 B 的物质的量除以溶剂的质量,用符号 b_B 表示,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,读作“摩尔每千克”。

$$b_B = \frac{n_B}{m_K(\text{溶剂})}$$

2.1.3 质量浓度

质量浓度的定义是:物质 B 的质量(m_B)除以混合物的体积(V),符号 ρ_B ,常用单位是 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

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

在实际工作中,质量浓度中表示质量的单位可根据需要采用 kg 、 g 、 mg 、 μg 等,溶液体积一般采用 L 。质量浓度多用于溶质为固体的溶液。

2.1.4 质量分数

物质 B 的质量 m_B 与混合物质量 m 之比,称为质量分数,符号为 ω_B ,量纲为 1。

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

2.1.5 体积分数

物质 B 的体积分数,系指纯物质 B 在某温度和压力下的体积,除以混合物中各组分的纯物质在该温度和压力下的体积之和,符号为 φ_B ,量纲为 1。

体积分数常用于溶质为液体的溶液,如果混合过程中产生的体积变化很小,可近似地认为等于溶质的体积除以溶液的体积。可用数学符号“%”表示含量值。

2.1.6 物质的量分数

物质 B 的物质的量分数,也称为摩尔分数,等于物质 B 的物质的量与混合物的物质的量的比值,符号为 x_B ,量纲为 1。若溶液由溶质 B 和溶剂 A 两种组分构成,则

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

$$x_A = 1 - x_B$$

2.2 稀溶液的依数性

2.2.1 溶液的蒸气压下降

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,称为凝聚。当蒸发速度与凝聚速度相等时,便处于平衡状态。这时,水面上的蒸气压称为水的饱和蒸气压,简称水的蒸气压。温度愈高,水分子的动能愈大,在单位时间内克服水分子对它的吸引而逸出水面的水分子数便愈多,水的蒸气压也就愈大。

若在水中加入一种难挥发的非电解质溶质,使成稀溶液($<0.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$),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。当蒸发与凝聚重新达到平衡时,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 F M)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)与溶液浓度的关系即著名的拉乌尔定律,可用下式表达:

$$\Delta p = Kb_B$$

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。

2.2.2 溶液的沸点升高和凝固点降低

溶液的蒸气压与外界压力相等时的温度称为溶液的沸点。通常所指沸点均指外压为 101.3 kPa 时的沸点。如在 101.3 kPa 下水的沸点为 100 °C。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^* 时溶液的蒸气压和外界的大气压 (101.3 kPa) 并不相等,只有在大于 T_b^* 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

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B$$

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。

物质的凝固点是指在某外压时,其液相和固相的蒸气压相等并能共存的温度。如在 101.3 kPa 外压时,纯水和冰在 0 °C 时的蒸气压均为 0.611 kPa,0 °C 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 °C 以下的某一温度 T_f 时才能相交,也即在 0 °C 以下才是溶液的凝固点,显然 $T_f < T_f^*$,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,因此凝固点的下降也与溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比。即

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$$

式中, ΔT_f 为凝固点下降数值; 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,随溶剂的不同而不同。

应当注意, K_b 、 K_f 分别是稀溶液的 ΔT_b 、 ΔT_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, ΔT_b 、 ΔT_f 与 b_B 之间已不成正比。

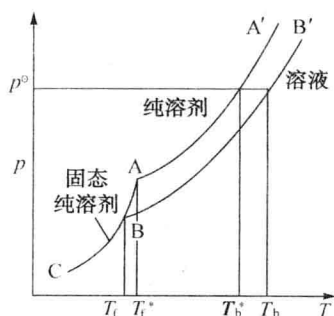


图 2.1 溶液的
沸点上升

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的方法进行测定。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。

2.2.3 溶液的渗透压力

(1) 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半透膜两侧的溶液浓度不等。

(2) 范托夫定律

范托夫(Van't Hoff)综合实验结果指出:“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

$$\Pi V = nRT$$

$$\Pi = \frac{n}{V}RT = cRT$$

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 是溶液的物质的量浓度, R 是理想气体常数(为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),这就是范托夫定律。该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无相同之处。

常用渗透压力法来测定高分子物质的相对分子质量。

(3) 渗透浓度

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,而一个 Na^+ 和一个葡萄糖分子在产生渗透压力的作用是相等的。这些能产生渗透压力的物质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 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。它表示单位体积溶液中所含渗透活性物质的总质点数。临床上规定血浆总渗透浓度的正常范围为 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

渗透压力与渗透浓度成正比,医学上用渗透浓度间接表示溶液渗透压的高低,并规定溶

液的渗透浓度在正常人血浆渗透浓度范围之内为等渗溶液。

(4) 渗透压力在医学上的意义

① 渗透压力的比较:渗透压力的高低是相对的。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相等的溶液称为等渗溶液,高于血浆渗透压力的溶液称为高渗溶液,低于血浆渗透压力的溶液称为低渗溶液。生理盐水($9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 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;如将红细胞放入等渗溶液,红细胞正常形态不发生变化。

② 晶体渗透压力和胶体渗透压力:血浆中含有高分子物质(如蛋白质)及小分子物质(如无机盐类、葡萄糖等),两者均能产生渗透压力。前者产生的渗透压力称为胶体渗透压力,后者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水的转移起重要的作用。

2.2.4 稀溶液定律

通过溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低及溶液渗透压力的讨论,可得到一个规律:对于难挥发的非电解质稀溶液来说,它们的这些通性都与一定质量溶剂或一定体积溶液中所含溶质的分子数成正比,而与溶质的种类无关,这个规律称为稀溶液定律。

稀溶液的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,亦可以互相换算。即:

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

稀溶液定律只适用于难挥发的非电解质稀溶液。对于浓溶液,由于溶液中溶质分子较多,溶剂化的影响不可忽视,故浓溶液的依数性将产生偏差,溶液愈浓,偏差愈大。电解质在水溶液中解离成离子,溶液依数性便与一定质量溶剂或一定体积溶液中所含有的溶质的分子和离子的总数成正比。例如 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液的离子总浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其渗透压力是 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖)溶液的2倍; $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液中离子的总浓度为 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,它的渗透压力为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液的3倍。这是把上述溶液看作理想溶液的结果。实际上,由于溶质解离成的离子在溶液中均为水化离子,且离子与离子之间有不可忽视的相互作用力,所显示出来的离子总浓度往往要小于理想溶液的总浓度。

例 题 分 析

【例2-1】400 g水中加入95 % H_2SO_4 100 g,测得该溶液的密度为 $1.13\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$,计算此溶液的质量摩尔浓度、物质的量浓度。

解:此处95 %是指100 g H_2SO_4 水溶液中, H_2SO_4 占95 g,水占5 g,即 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 95\%$ 。

因物质的量 n_B 等于质量 m 除以摩尔质量 M_B

$$n_B = \frac{m}{M_B}$$

故 $b(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n_B}{m_K} = \frac{95/98}{400+5} \times 1\,000 = 2.39(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n_B}{V} = \frac{95/98}{500/1.13} \times 1\,000 = 2.19(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

【例 2-2】一种水溶液的凝固点是 $-1.00\text{ }^\circ\text{C}$, 求其沸点及此溶液在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 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 4 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,只要求得 4 个依数性中的任一个,即可通过 b_B 计算其他的 3 个依数性。

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.00}{1.86} = 0.538(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\Delta T_b = K_b b_B = 0.512 \times 0.538 = 0.275(^\circ\text{C})$$

故其沸点为 $100 + 0.275 = 100.275(^\circ\text{C})$

$0\text{ }^\circ\text{C}$ 时的渗透压力 $\Pi = cRT \approx bRT$

$$= 0.538 \times 8.31 \times 273 = 1\,221(\text{kPa})$$

自我检测题

一、判断题

1. 从 $100\text{ ml } 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中取出 10 ml 溶液,则取出的 $10\text{ ml H}_2\text{SO}_4$ 溶液的浓度是 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 ()
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甘油分别溶解在 100 g 水中,则形成溶液的 Δp 、 ΔT_b 、 ΔT_f 、 Π 均相同(温度一定时)。 ()
4. 若两种溶液的渗透压力相等,其物质的量浓度也相等。 ()
5. 纯溶剂通过半透膜向溶液渗透的压力称为渗透压力。 ()
6. $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液的渗透压等于 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液的渗透压。 ()
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,水分子从渗透压小的一方渗透压大的一方渗透。 ()

二、选择题

1. 人体血液中平均每 100 ml 中含 19 mg K^+ , 则血液中 K^+ 的浓度是 ()
A. $0.49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $4.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
C. $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $4.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. 500 ml 水中含有 25g 葡萄糖, 该葡萄糖溶液的质量浓度为 ()
A. $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
C. $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $0.025 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
3. 与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 ()
A. 溶液的体积 B. 溶液的温度
C. 溶质的本性 D. 单位体积溶液中溶质质点数
4. 50 g 水中溶解 0.5 g 非电解质, 101.3 kPa 时, 测得该溶液的凝固点为 -0.31°C , 则此非电解质的相对分子质量为 ()
A. 60 B. 30
C. 56 D. 28
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 ()
A. 凝固点降低 B. 沸点升高
C. 渗透压力 D. 蒸气压下降
6. 欲使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) ()
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
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, 将会发生的现象是 ()
A. 蔗糖分子从蔗糖溶液向 NaCl 溶液渗透
B. Na^+ 从 NaCl 溶液向蔗糖溶液渗透
C. 水分子从蔗糖溶液向 NaCl 溶液渗透
D. 水分子从 NaCl 溶液向蔗糖溶液渗透
8. 相同温度下, 下列溶液中渗透压力最大的是 ()
A. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶液
B. $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖($M_r = 180$)溶液
C. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液
D. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)溶液
9. 能使红细胞发生皱缩现象的溶液是 ()
A. $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 B. $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液
C. $112 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ 溶液
D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液
10. 会使红细胞发生溶血现象的溶液是 ()
A. $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 B. $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液

C. $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液

D. 生理盐水和等体积的水的混合液

三、填空题

1. $100\text{ ml } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, H_2SO_4 的物质的量是_____, 质量浓度是_____。

2. 稀溶液的依数性包括_____, _____, _____, _____, 它适用于_____。

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

4. 将相同质量的 A、B 两物质(均为不挥发的非电解质)分别溶于水配成 1L 溶液, 在同一温度下, 测得 A 溶液的渗透压力大于 B 溶液, 则 A 物质的相对分子质量_____ B 物质的相对分子质量。

5. 若将临床上使用的两种或两种以上的等渗溶液以任意体积混合, 所得混合溶液是_____溶液。

四、问答题

1. 静脉注射时为什么要控制注入溶液的浓度?

2. 为什么在淡水中游泳眼睛会红肿, 并感到疼痛?

五、计算题

1. 临床上用来治疗碱中毒的针剂 NH_4Cl , 其规格为 20 ml 一支, 每支含 $0.16\text{ g NH}_4\text{Cl}$, 计算该针剂的物质的量浓度及每支针剂中含 NH_4Cl 的物质的量。

2. 溶解 3.24 g 硫于 40 g 苯中, 苯的凝固点降低 $1.60\text{ }^\circ\text{C}$, 求此溶液中的硫分子是由几个硫原子组成的。(苯的 $K_f = 5.12\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 硫的相对原子质量为 32)

3. 10.0 g 某高分子化合物溶于 1 L 水中所配制成的溶液在 $27\text{ }^\circ\text{C}$ 时的渗透压力为 0.432 kPa , 计算此高分子化合物的相对分子质量。

4. 测得泪水凝固点为 $-0.52\text{ }^\circ\text{C}$, 求泪水的渗透浓度及 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 时的渗透压力。

(朱琴玉)

3 电解质溶液

学习要求

- 掌握酸碱质子理论的基本内容及应用、一元弱酸弱碱 H^+ 浓度和 pH 值计算。
- 熟悉同离子效应及计算、多元酸碱 H^+ 浓度和 pH 值计算。
- 了解电解质溶液表观解离度和活度、活度系数、离子强度等概念、酸碱电子理论、盐效应。

内容精讲

3.1 强电解质溶液理论

3.1.1 离子相互作用理论

强电解质在溶液中完全解离,因而溶液中离子浓度很大。由于不同电荷离子之间的静电引力很显著,使得每个离子周围都被异号电荷离子包围,形成“离子氛”。这样离子在溶液中移动不完全自由,而是相互牵制相互影响着。如果将电流通过电解质溶液时,离子的迁移速度变慢,溶液的导电能力降低。实验测得强电解质的解离度都小于 100%,产生一种解离不完全的假象。溶液中离子浓度愈大,这种现象愈明显。

强电解质的解离度与弱电解质解离度意义不同,强电解质的解离度仅反映溶液中已解离的离子相互牵制作用的强弱,通常称为表观解离度;弱电解质解离度表示弱电解质解离的百分数。

3.1.2 活度和离子强度

离子的有效浓度称为活度,用 a 表示,活度等于活度系数乘以实际浓度。

$$a = f \cdot c \quad (3.1)$$

式中 c 为浓度(配制浓度); f 为活度系数,反映了离子相互牵制作用的大小。浓度越浓,离子电荷越高,离子之间相互牵制的作用越大, f 越小($f < 1$);当浓度极稀时,离子之间相互牵制作用极小, f 趋近于 1,活度 a 越接近浓度。

离子的活度系数,不仅与本身浓度有关,也与离子所带的电荷有关。同时还受到溶液中其他各种离子的浓度和电荷的影响。1921 年路易斯(Lewis G N)提出了“离子强度”的概念。

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2 \quad (3.2)$$

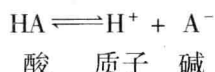
式中: I 为离子强度; b_i 为各离子质量摩尔浓度; z_i 为各离子电荷。

在一定的浓度范围内,溶液的离子强度愈大,离子所带电荷愈多,离子间相互牵制作用愈强,活度系数就愈小。反之,活度系数就愈大。

3.2 酸碱质子理论

3.2.1 酸碱质子理论的定义

质子理论认为:凡能给出质子的物质都是酸,如 HCl 、 HAc 、 NH_4^+ 、 H_2PO_4^- 等;凡能接受质子的物质都是碱,如 OH^- 、 Ac^- 、 HPO_4^{2-} 、 NH_3 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 等。酸是质子的给予体;碱是质子的接受体。它们的关系如下:

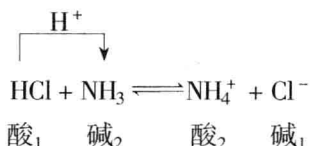


上述半反应式表明,酸和碱并不孤立,酸给出质子即成为碱;碱接受质子即成为酸。将只相差一个 H^+ 的 HA 和 A^- 称为共轭酸碱对。

酸碱质子理论较电离理论扩大了酸碱的范围。酸可以是中性分子、正离子、负离子;碱也可以是中性分子、正离子、负离子。有些物质在反应中既能给出质子表现为酸,也能接受质子表现为碱,是两性物质,如 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 HS^- 等。

3.2.2 酸碱反应的实质

质子理论认为,酸碱反应的实质就是两对共轭酸碱之间的质子传递的过程。如



HCl 与 NH_3 的反应实质是:作为酸₁ (HCl)给出质子传递给碱₂ (NH_3),转变为它的共轭碱 (Cl^-);作为碱₂ (NH_3)接受质子,转变为它的共轭酸 (NH_4^+)。质子理论的意义在于强调质子传递,把电离理论中的解离反应、中和反应和水解反应等都归纳为酸碱反应,扩大了酸碱反应的范围。

3.2.3 酸碱的强度

根据质子理论,酸碱的强度与下列因素有关。

(1) 与酸碱的本性有关

如以水为溶剂时,可分别用 K_a 、 K_b 定量表示酸碱的强度。在共轭酸碱对中,酸给质子能力愈强即酸性愈强,其共轭碱则愈弱。碱接受质子能力愈强即碱性愈强,其共轭酸则愈弱。

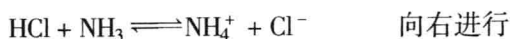
$$K_a \cdot K_b = K_w$$

(2) 与溶剂的性质有关

同一种酸在不同的溶剂中由于溶剂接受质子能力不同而显示不同的酸性。例如 HAc 在 H_2O 和液氨两种不同的溶剂中,由于液氨接受质子能力比 H_2O 强,故 HAc 在液氨中的酸

性比在 H_2O 中强。又如 HNO_3 在 H_2O 中是强酸,在冰醋酸中酸的强度大为减弱,在 H_2SO_4 中却表现为弱碱。

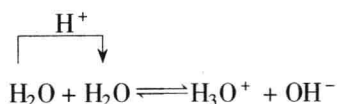
酸碱反应的方向,总是由较强的酸和较强的碱作用,向着生成较弱的酸和较弱的碱方向进行。如下式:



3.3 水溶液中的质子转移平衡

3.3.1 水的质子自递作用和 pH 值

水是两性物质,它们自身分子之间存在着质子自递作用,亦称质子自递反应。



在一定温度下达到平衡时,溶液中 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 乘积是一个常数。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

K_w 为水的质子自递平衡常数,又称水的离子积。22℃时 K_w 为 1.0×10^{-14}

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

溶液的酸碱性可分别用 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、pH、pOH 表示。

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

室温下判别酸碱性的标准是:

$$\text{酸性} \quad [\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} < 7$$

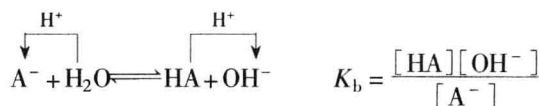
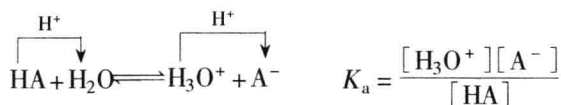
$$\text{中性} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 7$$

$$\text{碱性} \quad [\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} > 7$$

3.3.2 酸碱水溶液中的质子转移平衡

(1) 质子转移平衡及平衡常数

一元弱酸(HA)、一元弱碱(A^-)与水之间发生质子转移平衡,用通式表示如下:



K_a 为弱酸质子转移平衡常数,通常称为弱酸的解离常数,简称酸常数。表示弱酸在水溶液中释放质子的能力, K_a 越大,说明酸越易给出质子,酸性越强; K_b 为弱碱质子转移平衡常数,通常称为弱碱的解离常数,简称碱常数。表示弱碱在水溶液中接受质子的能力, K_b 越大,碱越易接受质子,碱性越强。弱酸(HA) K_a 与其共轭碱(A^-) K_b 有确定关系。