

基础化学

学习指南

主编 祁嘉义 王 燕



东南大学出版社

内 容 提 要

《基础化学学习指南》是医学院校《基础化学》的配套教材。本书对《基础化学》各章内容从教学大纲、内容精讲、例题分析、化学史、自我检测五个方面进行详解。同时,新增补了实验应知应会、计算机在化学方面的应用、环境化学基础、色谱分析概论等内容,有助于学生掌握基本理论、基础知识,提高独立思考和解决问题的能力 and 科研能力,成为高素质的医学人才。

本书又可作为医务工作人员知识更新及成人教育的辅助工具书。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学学习指南/祁嘉义编. —南京:东南大学出版社,2000.8

ISBN 7 81050-671-4

I 基. II 祁... III. 化学—自学参考资料
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 37547 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 常熟市印刷八厂印刷

开本:850mm×1168mm 1/32 印张:10.75 字数:270 千字

2000 年 8 月第 1 版 2000 年 8 月第 1 次印刷

印数:1~5000 定价:14.00 元

前 言

《基础化学》是刚进入医学院校的学生的一门极其重要的基础课。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,《基础化学》对于学生的重要性尤为突出。它不仅会为学生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。

虽然,医学院校的学生大多中学时化学学得较好,但由于大学的《基础化学》的内容丰富庞杂,教学进度、形式、方法与中学相比又有极大的区别:进度很快,每堂课授课内容很多,讲完以后老师不像中学那样反复复习,在第二节课又教授大量的新内容,学生往往不适应,从而认为《基础化学》难学。为此,我们编写了《基础化学学习指南》。本书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(掌握部分加下划线“ ”强调;了解部分加波浪线“~~~~~”强调),强化重点,弄懂难点,并通过自我检测,总结经验,找出差距,调整方法,充分发挥学生的主观能动性,提高学习效率。在深入掌握《基础化学》基本理论和基础知识的同时,提高自己独立思考和解决问题的能力。

与其他的学习指导、辅导教材相比,《基础化学学习指南》有如下三方面的特点:第一,吸收国外教材的优点,增加化学史的内容,对教材中涉及的中外科学家进行简单介绍,以使学生了解化学理论产生的前因后果,同时提高学生的学习兴趣;第二,对于例题及检测题中解题关键步骤,写出思路,起到画龙点睛的作用;第三,专门增加了一章“实验应知应会”。化学本身是一门实验科学,所以,

《基础化学》除了课堂讲授以外,还有实验教学,但实验教学相对于理论教学有一定的独立性。“实验应知应会”是对学生实验教学的基本要求,可加深对理论的理解,并可提高学生动手能力和解决问题的能力。尤其是数理统计的方法及计算器、计算机在化学方面的应用知识,对于培养学生的科研能力、培养高素质人才是十分有用的。

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

全书共 16 章,第 2 章~第 13 章均分为教学大纲、内容精讲、化学史、例题分析、自我检测题五个部分。自我检测题答案附于书后。

编者力求写出高水平的配套教材,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 王 燕
2000 年 1 月于南京

目 录

第一章	绪论	(1)
第二章	稀溶液的通性	(7)
第三章	电解质溶液	(24)
第四章	缓冲溶液	(51)
第五章	酸碱滴定法	(66)
第六章	化学反应的能量变化、方向和限度	(84)
第七章	化学反应速率	(111)
第八章	氧化还原与电极电势	(128)
第九章	原子结构和元素周期表	(147)
第十章	共价键与分子间力	(170)
第十一章	配位化合物	(194)
第十二章	可见 - 紫外分光光度法	(218)
第十三章	胶体溶液	(232)
第十四章	实验应知应会	(249)
第十五章	环境化学基础	(271)
第十六章	色谱分析法概论	(291)
	自我检测题参考答案	(299)

第一章 绪 论

教学大纲

基本要求

1. 初步了解化学和医学的密切关系以及基础化学课程在医学教育中的地位和任务。
2. 了解基础化学的学习方法。

内容提要

1. 化学和医学的关系。
2. 现代医学和现代化学的关系。
3. 基础化学的内容。
4. 怎样学好基础化学。

化学史

1. H. Davy(戴维, 1778—1829), 1820~1827 年任英国皇家学会主席, 被封为爵士。15 岁辍学, 自学成才。19 岁被聘为贝多斯(医生、化学家)气体实验室主任。当时人们认为, 人短时间吸入一氧化二氮(N_2O , 无色, 无嗅, 助燃)即引起歇斯底里(癔病), 对人体有害。1800 年, 戴维发现一氧化二氮对人体无害, 有麻醉作用, 可用于外科手术。他以身试各种“气”, 有一次吸入一氧化碳险些丧命, 在制备三氯化氮时伤了眼睛, 年复一年的毒害使他身体异常衰弱, 只 51 岁就与世长辞了。

2. H. Wells(韦尔斯)是一名美国医生,1844 年,他将 N_2O 用于拔牙的麻醉,1845 年他在波士顿麻省总医院进行表演,哪知病人大呼疼痛,学生们称他为骗子,将其赶出医院,表演失败。他后来精神上出现问题。他的助手 Molton 在化学家 Jackson 启示下,采用乙醚做麻醉剂,1948 年 10 月在麻省总医院表演成功,并获得专利。韦尔斯在乙醚的专利权案中败诉后自杀身亡。

“怎样学好化学座谈会”记录

Qi 老师:祝贺大家进入了医科大学,在座的将来会成为高级医学人才,21 世纪攻克癌症和艾滋病的历史重任就落在了你们的肩上。今天,我们请来各班的化学课代表和对化学有兴趣的同学,座谈如何学好化学,请大学畅所欲言。

课代表 A:请老师谈谈医科大学开设哪些化学课程?

Qi 老师:大家都知道化学课程对医科大学的学生十分重要,因此,国内外高等医学教育中,历来强调化学的基础一定要扎实。所以化学课程有三门之多:在大学一年级第一学期要开设《基础化学》,第二学期开设《有机化学》,以后再学一门《生物化学》。

课代表 B:请问,《基础化学》有哪些内容?

Qi 老师:《基础化学》的内容广泛,分别来自于无机化学、物理化学、分析化学、结构化学。由于人体体液有各种类型,所以《基础化学》中各种溶液的章节很多,如稀溶液的通性、电解质溶液、缓冲溶液、胶体溶液;还有属于热力学的化学反应的能量变化、方向和限度;有属于动力学的化学反应速率;属于结构化学内容的有原子结构、分子结构和配位化合物;分析化学方面选讲了化学分析中的酸碱滴定法及仪器分析法中的可见-紫外分光光度法;此外,还有氧化还原与电极电势一章。

学生 C:化学学了有什么用?《基础化学》的特点是什么?

Qi 老师:化学对于医学生有没有用,不仅是这位同学的疑问,社会上甚至医学院校的某些领导也有模糊认识,对化学的课时一减再减。怎么看待它的用处?作为一门普通基础课,它为你今后的学习打好基础。人体是一个大的化学体系,生命的起源、疾病的发生、营养的作用、药物的机制,如不用化学的知识来解释,就无法说明。另外,我们看问题不能急功近利,基础课是不如外科手术那么直接有用,但是在科学飞速发展的 21 世纪,如果一个大学生不知道原子结构,是不是显得知识浅薄?因此,数理化不但不能削减,作为素质教育还应大大加强。清华大学的老校长蒋南翔就特别强调基础课,认为学好基础,干哪一行都能胜任。最近联合国对所属白领进行调查,发现绝大多数的白领是改行的,因为他们基础扎实,素质过硬,干什么都行。

《基础化学》的最大特点是根据医学专业的特点,牢牢把握住培养临床医师的总目标来选定内容。这些内容是医学生应该掌握的基础理论、基本知识和基本技能。内容虽丰富,其理论深度与化工专业相比要浅一些。

学生 D:理论深度浅,我们将来够用吗?

Qi 老师:完全够用。你们将来是从事临床医学的,不是从事化工专业或其他什么专业的。我们的任务是在中学化学的基础上,为你们打下较广泛、较深入的基础。一方面,有利于后续课程(如有机化学、生物化学、生理学)的学习;另一方面,对你们进行素质教育,培养你们发现问题、解决问题的能力。

课代表 E:化学是考试科目还是考查科目?

Qi 老师:《基础化学》和《有机化学》都是考试科目。

学生 F:大学做化学实验吗?

Qi 老师:化学是一门实验科学,所以,化学实验在化学教学中占了较大的分量。实验教学时数占总学时的 1/3 以上。通过实验

加深对基本理论理解的同时,学会分析天平、pH计、可见-紫外分光光度计等仪器的使用,培养同学们动手能力及进行科学研究的能力。中学时,有些学校没有做实验的条件,有的学校为了提高升学率,让学生看实验、背实验而不做实验。对于这些学校来的学生,实验尤为重要。

学生 H:高年级学生说,实验与理论教学往往不同步,怎么办?

Qi 老师:实验本身就有一定的独立性,并不是一定要在理论课上过以后才做实验。当然,这就对我们做实验以前的预习提出了更高的要求。

学生 I:老师,实验预习是不是把实验教材看一看就行了呢?

Qi 老师:我们一直强调实验预习,但预习做得好的学生为数不多,许多学生根本不预习,最好的就是将教材大致看一看。其实这是很不够的。因为大多数实验与理论教学脱节,你们应该结合理论教材,搞懂实验目的、实验原理、仪器使用注意事项。在这方面,应该向国外大学生学习,老师布置题目后,自己查资料,提方案,带着问题进实验室,既动手又动脑。

课代表 J:Qi 老师,您认为怎样才能学好化学呢?

Qi 老师:最重要的一条是要尽快适应大学的生活、大学的教学方式。为了考上大学,你们紧张了一年,到了大学,有一种“解放了”的感觉。适当的放松是可以理解的。但是太放松,今天玩紫金山,明天逛夫子庙,后天游玄武湖,学习肯定受影响。中学时家长、老师管得极严,到了大学,家长基本不管,大学老师也不像中学老师管得那么严,这就要求你们要有高度的主动性和自觉性。

大学的教学方式、方法与中学有一个极大的不同就是进度很快。中学的化学内容少,每堂课只讲一两个概念,再通过反复的练习,把所学概念搞得滚瓜烂熟。大学每堂课讲很多内容,老师又不复习,作业亦布置得很少。下次课又讲了一大堆新内容,如果不及

时复习,马上就跟不上。这要求学生不仅对教学方式、方法要尽快适应,课前预习,课后及时复习,对教课的老师也要尽快适应,要适应他(她)的口音,听懂他(她)的地方话语。课后先复习再做作业,最后查习题题解看答案。有问题记下来,及时找老师答疑。

大学化学讲解了很多理论,每一个理论的提出都是为了解释一种化学现象。但它的使用都有一定的范围限制,不能随意扩大。例如,价层电子对互斥理论能说明硫酸根离子的空间构型,而用杂化轨道理论则不能解释其空间构型。

大学的考题不像中学的题目,中学的题目往往是挖空心思让你做不出。大学的题目并不以此为目的。比如,考题“在相同温度下,两种等渗溶液以任何比例混合,所得到的溶液仍是等渗溶液”,有些学生认为如果两种溶液发生化学反应就不是等渗,因此判定此题是错的。医院医生给病人输液,用两种等渗溶液如生理盐水和葡萄糖液混合,是不会用发生反应的两种溶液的。因此在这里,不应该考虑反应,只要考虑体积和浓度。正确答案应该是判断此话是对的。

课代表 K:教材中的小体字部分是不是请老师也在课堂上讲授?

Qi 老师:教材上的小体字部分属于了解内容,是为了拓宽学生的知识面。同学中有兴趣、有精力的可以自学。由于学时的精简,教学时数非常紧张,不可能有时间讲小体字部分。

学生 L:我希望老师在每章结束后帮助我们总结一下重点、难点。

Qi 老师:这个问题请Wang 老师回答。

Wang 老师:我认为这位同学提出这个问题,说明她还是用中学的一套方法学习,过多地依赖老师。大学学习应该有主动性,及时总结、认真归纳,应该自己做,完全不依赖老师。不仅是学化学

如此,学习其他科目也应如此。一开始,你们可能觉得难度较大,可以认真学习《基础化学学习指南》,它是你们忠实的朋友,它给你们指出了基本要求,指出了难点和重点,对内容进行了精讲,还有典型例题,相信它会帮助你们学好基础化学。

Qi老师:时间关系,今天我们座谈会就开到此,祝愿大家化学学得好,期末考个好成绩,高高兴兴过好上大学后的第一个寒假和春节。

同学们:谢谢老师!

(祁嘉义)

第二章 稀溶液的通性

教学大纲

基本要求

1. 掌握物质的量、物质的量浓度、摩尔分数、质量摩尔浓度、质量浓度的定义,表示方法及计算。
2. 熟悉溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低的原因和规律。
3. 掌握溶液渗透压的概念、计算及其在医学上的意义。

内容提要

1. 溶液组成量度的表示方法 物质的量、物质的量浓度、摩尔分数、质量摩尔浓度。
2. 溶液的蒸气压下降。
3. 溶液的沸点升高、凝固点下降。
4. 溶液的渗透压 渗透现象,渗透压,渗透现象产生的条件,渗透压与溶液浓度、温度的关系,依数性,电解质溶液的依数性,渗透压在医学上的意义。

第一节 溶液组成量度的表示方法

一、物质的量和物质的量浓度

(一) 物质的量

物质的量是国际单位制中 7 个基本量之一,是表示微观物质数量的物理量,用符号 n 表示,单位是摩尔(mol)。其定义如下: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。在使用上述物理量时,必须注明基本单元,它可以是分子、原子、电子、离子等粒子,也可以是这些粒子的特定组合,如 $n(\text{H}_2)$ 、 $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 $n(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2)$ 、 $n(3\text{e})$ 等,而不能笼统地讲硫酸的物质的量,因为没有指明基本单元。

(二) 物质的量浓度

物质 B 的物质的量浓度指物质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V ,符号 c_B ,即 $c_B = n_B/V$,单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,但常用的是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。物质 B 的浓度是物质的量浓度的简称。在使用时,同样需注明基本单元。

根据世界卫生组织(WHO)的提议,凡是已知相对分子质量的物质,其人体内的含量均应用物质的量浓度表示,而对于未知相对分子质量的物质可用**质量浓度**表示,单位为 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。质量浓度中,表示溶液体积的单位只能用 L,而表示质量的单位可以改变。

同一系统中,基本单元改变,物质的量 n 亦改变;对同一组成,基本单元摩尔质量愈大,其浓度愈小。

二、摩尔分数、质量摩尔浓度

(一) 摩尔分数

摩尔分数是物质的量分数的简称。它表示某物质的物质的量与混合物的总物质的量之比,符号为 x 。设某溶液由溶剂 A 和溶质 B 组成,则溶质 B 的摩尔分数为

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

式中 n_A 为溶剂 A 的物质的量, n_B 为溶质 B 的物质的量。同理,溶剂 A 的摩尔分数 $x_A = n_A / (n_A + n_B)$, 显然 $x_A + x_B = 1$ 。

(二) 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度的定义是溶质的物质的量 n_B 除以溶剂的质量 $W(\text{kg})$, 即 $m_B = n_B / W$ 。 m 为质量摩尔浓度的符号, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

第二节 溶液的蒸气压下降

一、蒸气压

一定温度下,将纯水置于一个密闭容器内,一部分能量较高的水分子将逸出表面成为水蒸气分子,这称为蒸发;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,这称为凝结。



当蒸发速率和凝结速率相等,即液相和气相之间的转变达到动态平衡时,蒸气所具有的压力即为该温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压,单位为 Pa 或 kPa。由于升高温度有利于水的蒸发,因此蒸气压随温度的升高而增大。

固态物质直接转变为气态的过程称为升华。这显然表明固态物质也有蒸气压,但它通常很小。在相同温度下,蒸气压大的物质称为易挥发性物质,蒸气压小的物质称为难挥发性物质。

二、溶液的蒸气压下降

一定温度下,纯水具有一定的蒸气压。如在水中加入少量难挥发性物质,此时,原来表面为纯水分子所占据的部分液面被溶质分子占据,而溶质分子几乎不挥发,故单位时间内从液相进入气相的水分子数相应减少,达到平衡时,其饱和蒸气压必定小于纯溶剂的蒸气压,即溶液的蒸气压将下降。

对于溶液蒸气压下降还有另一种解释:根据平衡移动原理,纯溶剂中溶入难挥发性溶质后,溶剂占的摩尔分数下降,式(2-1)中表示的液相与气相间的平衡向左移动,导致溶液上面溶剂的蒸气压下降。

在图 2-1 中,溶液的蒸气压曲线应该位于纯溶剂(水)的蒸气压曲线下方。很明显,蒸气压下降的数值和单位体积内溶质分子的多少有关,Raoult 根据研究得出下列关系式

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

式中 p^0 为纯溶剂的蒸气压, p 为同温度下稀溶液中溶剂的蒸气压, x_A 为溶剂的摩尔分数。当 $x_A = 1$ 时,即纯溶剂,此时 $p = p^0$ 。

式(2-2)也可以改写为

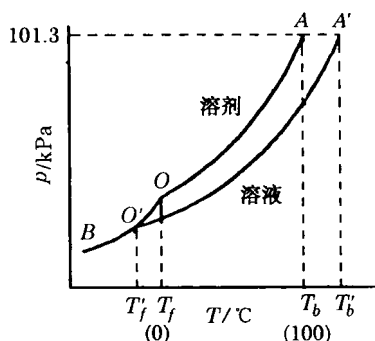


图 2-1 溶液的沸点升高和凝固点降低

$$\Delta p = K m_B \quad (2-3)$$

$\Delta p = p^0 - p$, 即溶液蒸气压的降低值, m_B 为溶液的质量摩尔浓度, 在一定温度下, 对一定的溶剂而言, K 为常数。

式(2-3)表明: 在一定温度下, 难挥发性非电解质稀溶液中, 溶液蒸气压的下降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果糖溶液、葡萄糖溶液和蔗糖溶液, 这三者的蒸气压降低值应该是相等的。

第三节 溶液的沸点升高和凝固点降低

一、溶液的沸点升高

液体的蒸气压与外界的压力相等时的温度称为液体的沸点。外压为 101.3 kPa 时的沸点称为正常沸点, 通常所指的沸点即为正常沸点。如在 101.3 kPa 下水的沸点为 100 °C, 而在稀溶液中, 由于加入了难挥发的溶质, 致使溶液的蒸气压下降。在图 2-1 可见, 在 $T_b(100\text{ °C})$ 时溶液的蒸气压和外界压力(101.3 kPa)并不相等, 只有在大于 100 °C 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值成正比, 而蒸气压降低又与溶液的质量摩尔浓度成正比, 可见沸点升高值也应和溶液的质量摩尔浓度成正比。即

$$\Delta T_b = T'_b - T_b = K_b \cdot m_B \quad (2-4)$$

式中 ΔT_b 为沸点升高数值, m_B 为溶质的质量摩尔浓度, K_b 为溶剂的质量摩尔沸点升高常数, 其数值随溶剂的不同而不同, 如水的 $K_b = 0.512\text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

二、溶液的凝固点下降

物质的凝固点是指在其某外压时, 其液相和固相的蒸气压相等

并能平衡共存的温度。如在 101.3 kPa 外压时,纯水和冰在 0℃ 的蒸气压均为 0.610 6 kPa,0℃ 即为水的凝固点。而稀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,从图 2-1 中可见,在 0℃ (T_f) 时水溶液的蒸气压曲线 $O'A'$ 和冰的蒸气压曲线 OB 不能相交,只有在 0℃ 以下的某一温度 T'_f 时才能相交,即 0℃ 以下才是溶液的凝固点,显然 $T'_f < T_f$,即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,因此凝固点的降低值也与溶液的质量摩尔浓度 m_B 成正比,即

$$\Delta T_f = T_f - T'_f = K_f m_B \quad (2-5)$$

式中 ΔT_f 为凝固点降低值,应该是正值, 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,它的数值随溶剂的不同而不同,水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

需注意的是, K_b 和 K_f 的物理意义是指溶液的质量摩尔浓度 m_B 趋向于零的极限条件下所引起的 $\Delta T_b/m_B$ 和 $\Delta T_f/m_B$ 之值。如求 K_b ,可根据 $\frac{\Delta T_b}{m} - m$ 作图,用外推法求得 $\left(\frac{\Delta T_b}{m}\right)_{m \rightarrow 0}$ 的极限值,即为 K_b 。

由于 m_B 是溶液的质量摩尔浓度,因此可利用式(2-5)求溶质的相对分子质量。设 W_A 和 W_B 分别为溶剂和溶质的质量, M_B 为溶质的摩尔质量,数值上等于溶质的相对分子质量(M_r)。则有以下关系

$$M_B = K_f \frac{W_B}{W_A \cdot \Delta T_f} \quad (2-6)$$

显而易见,利用沸点升高也可得到与式(2-6)相似的关系式,从而求得溶质的相对分子质量。但大多数溶剂的 K_f 值大于 K_b