

医用基础化学

主编 解利亚 席晓岚
主审 宋荣芬

贵州教育出版社

医用基础化学

贵州教育出版社出版发行

(贵阳市中华北路 289 号)

贵阳教育印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 9.875 印张 250 千字

印数 1-2500 册

1997年6月第1版 1997年6月 第1次印刷

ISBN 7-80583-840-2/G·834 定价:15.00 元

前 言

为适应医学教学改革的需要,我们在贵阳医学院院领导和化学教研室的支持下,完成了这本《医用基础化学》的编写工作。本教材以1982年卫生部颁发的医用化学教学大纲为依据,针对三年制临床、预防、口腔医学类专业教学需要,结合教学实践经验编写而成。在编写过程中,我们特别注重内容的系统性、科学性与适用性,以及医学的实用性,力求重点突出,简明易懂。

全书分为基础化学、学生实验两个部分。基础化学部分为上、中、下三篇。上篇主要介绍溶液与溶液中的离子平衡,讨论了稀溶液的渗透压、电解质溶液、缓冲溶液、氧化还原反应以及胶体溶液,并且以化学平衡原理及平衡移动规律为主线,讨论了酸碱平衡、氧化还原平衡、配合平衡。中篇以分析化学为主,介绍酸碱滴定与比色分析。下篇介绍原子结构、分子结构以及配合物结构理论。学生实验选编了10个,旨在印证理论,培养学生的基本操作技能。

本书采用法定计量单位和1980年中国化学会制定的化学物质命名原则。

本书除作为普通高等医学院校和成人高等医学院校专科教材外,还可供农林院校、综合性大学生物系、师范院校生物系等有关专业人员和临床医务工作者参考。

本教材共分九章,授完全书约需40~48学时,其中理论课的教学参考学时为24~32学时,具体分配为稀溶液的依数性2~3学时,电解质溶液3~4学时,缓冲溶液2~3学时,氧化还原平衡4~5学时,配位化合物2~3学时,溶胶和大分子化合物2~3学时,酸碱滴定3~4学时,比色分析2学时,原子结构和分子结构4~5学时。

限于编者的水平,不当和错误之处,敬希读者批评指正。

编 者

1997年1月

目 录

第一部分 基础化学

上篇 溶液与溶液中的离子平衡.....	(1)
第一章 稀溶液的依数性.....	(1)
第一节 溶液组成量度的表示方法.....	(1)
一、物质的量和物质的量浓度.....	(1)
(一) 物质的量.....	(1)
(二) 摩尔质量.....	(2)
(三) 物质的量浓度.....	(2)
二、质量分数.....	(3)
第二节 溶液的渗透压.....	(3)
一、渗透现象和渗透压.....	(3)
二、溶液的渗透压与浓度和温度的关系.....	(4)
三、渗透压在医学上的意义.....	(5)
(一) 渗透浓度.....	(5)
(二) 等渗、高渗和低渗.....	(5)
(三) 晶体渗透压和胶体渗透压.....	(6)
习 题.....	(6)
第二章 电解质溶液.....	(8)
第一节 强电解质溶液.....	(8)
一、离子互吸理论.....	(8)
二、活度与活度系数.....	(8)
第二节 酸碱质子理论.....	(9)
一、酸碱的定义.....	(9)
二、酸碱反应的实质.....	(10)
三、酸碱的相对强弱.....	(11)
第三节 水溶液中的质子转移平衡.....	(11)
一、水的质子自递平衡和溶液的 pH 值.....	(11)
二、弱酸、弱碱的质子转移平衡.....	(13)
(一) 一元弱酸、弱碱在水中的质子转移平衡.....	(13)
(二) 多元弱酸在水中的质子转移平衡.....	(13)
三、共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 的关系.....	(13)
第四节 质子转移平衡的移动.....	(14)
一、浓度的改变对平衡的影响、稀释定律.....	(15)
二、同离子效应.....	(15)
三、盐效应.....	(15)

第五节 酸碱溶液 pH 值计算	(16)
一、一元弱酸溶液	(16)
二、一元弱碱溶液	(17)
三、多元弱酸溶液	(17)
习 题	(18)
第三章 缓冲溶液	(19)
第一节 缓冲溶液的质子转移平衡	(19)
一、缓冲溶液的定义	(19)
二、缓冲作用原理	(20)
第二节 缓冲溶液的 pH 值	(20)
一、缓冲溶液 pH 值的计算公式	(20)
二、缓冲溶液 pH 值的计算	(21)
第三节 缓冲容量及缓冲溶液的配制	(22)
一、缓冲容量	(22)
二、缓冲溶液的配制	(23)
第四节 缓冲溶液在医学上的意义	(24)
习 题	(25)
第四章 氧化还原与电极电势	(26)
第一节 原电池与电动势	(26)
一、原电池	(26)
(一) 氧化还原反应与原电池	(26)
(二) 原电池的组成式	(27)
(三) 原电池的电动势	(27)
二、电极电势	(28)
(一) 电极电势的产生	(28)
(二) 标准电极电势	(28)
(三) 标准电极电势表的应用	(31)
(四) 电极电势的能斯特方程式	(31)
第二节 电极电势和电动势的应用	(32)
一、计算电动势	(32)
二、判断氧化还原反应进行的方向	(33)
三、判断氧化还原反应进行的程度	(34)
第三节 电势法测定溶液的 pH 值	(35)
一、饱和甘汞电极	(35)
二、玻璃电极	(36)
三、溶液 pH 值的测定方法	(37)
习 题	(37)
第五章 配位化合物	(39)
第一节 配位化合物的基本概念	(39)
一、配位化合物的定义	(39)

二、配合物的组成和命名	(39)
(一) 配合物的组成	(39)
(二) 配合物的命名	(40)
第二节 配位平衡	(41)
一、配位平衡常数	(41)
二、配位平衡的移动	(42)
(一) 溶液酸度的影响	(42)
(二) 沉淀平衡的影响	(43)
(三) 与氧化还原平衡的关系	(43)
(四) 其它配位平衡的影响	(44)
第三节 螯合物	(44)
一、螯合物与螯合剂	(44)
二、螯合物的应用	(45)
习 题	(45)
第六章 溶胶和分子溶液	(47)
第一节 溶胶的性质	(47)
一、光学性质——丁铎尔现象	(48)
二、动力学性质——布朗运动	(48)
三、电学性质	(48)
(一) 电泳和电渗	(48)
(二) 胶粒带电的原因	(49)
(三) 胶团的双电层结构	(50)
四、溶胶的稳定性和聚沉	(51)
(一) 溶胶的稳定性	(51)
(二) 溶胶的聚沉	(51)
第二节 高分子溶液	(52)
一、高分子溶液的形成和特征	(53)
(一) 稳定性大	(53)
(二) 粘度较大	(53)
二、高分子电解质溶液	(53)
三、高分子溶液对溶胶稳定性的影响	(55)
(一) 敏化作用	(55)
(二) 保护作用	(55)
第三节 凝 胶	(55)
一、凝胶的形成与分类	(55)
二、凝胶的几种性质	(56)
(一) 溶 胀	(56)
(二) 离 浆	(56)
习 题	(56)
中篇 定量分析	(57)

第七章 滴定分析和比色分析	(57)
第一节 酸碱滴定分析法	(57)
一、滴定分析法概述	(57)
二、酸碱指示剂	(58)
三、滴定曲线与指示剂的选择	(59)
(一) 强碱与强酸的滴定	(59)
(二) 强碱与弱酸的滴定	(61)
四、酸碱标准溶液的配制与标定	(63)
(一) 酸标准溶液	(63)
(二) 碱标准溶液	(64)
五、酸碱滴定法的应用	(65)
六、分析结果的误差和有效数字	(65)
(一) 误差产生的原因和分类	(65)
(二) 误差的表示方法	(66)
(三) 有效数字及其运算规则	(67)
第二节 比色分析	(68)
一、基本原理	(68)
(一) 光的性质与物质的颜色	(68)
(二) 朗伯-比尔定律	(69)
(三) 单色光的选择	(70)
二、比色分析的方法和仪器	(70)
(一) 分光光度法的特点和光度计	(70)
(二) 测定方法	(72)
三、显色反应及其影响因素	(72)
(一) 显色反应和显色剂	(72)
(二) 影响显色反应的因素	(72)
四、比色分析的应用——铁含量的测定	(73)
(一) 原理	(73)
(二) 操作步骤	(73)
习 题	(74)
下篇 物质结构	(76)
第八章 原子结构	(76)
第一节 核外电子的运动状态	(76)
一、微观粒子运动的特性	(76)
(一) 电子的波粒二象性	(76)
(二) 海森堡测不准原理	(77)
二、波函数与原子轨道	(77)
三、概率密度与电子云	(79)
四、四个量子数	(80)
(一) 主量子数	(80)

(二) 角量子数	(81)
(三) 磁量子数	(81)
(四) 自旋量子数	(81)
第二节 原子核外电子的排布	(82)
一、能量最低原理	(82)
二、泡利(Pauli)不相容原理	(83)
三、洪特(Hund)规则	(83)
第三节 原子结构与元素某些性质的关系	(84)
一、原子半径	(84)
二、电负性	(85)
习 题	(86)
第九章 分子结构	(88)
第一节 分子结构	(88)
一、离子键	(88)
(一) 离子键的形成	(88)
(二) 离子键的特征——没有方向性和饱和性	(88)
(三) 离子晶体	(88)
二、共价键	(89)
(一) 现代价键理论	(89)
(二) 共价键的类型—— σ 键和 π 键	(91)
三、配位键	(92)
四、杂化轨道理论	(92)
(一) sp 杂化	(93)
(二) sp^2 杂化	(94)
(三) sp^3 杂化	(95)
(四) 不等性杂化	(95)
第二节 分子间力和氢键	(96)
一、分子间力	(96)
(一) 取向力	(96)
(二) 诱导力	(97)
(三) 色散力	(97)
二、氢 键	(97)
第三节 配合物的价键理论	(98)
一、配位数为 2 的配合物的结构	(99)
二、配位数为 4 的配合物的结构	(99)
三、配位数为 6 的配合物的结构	(100)
习 题	(102)

第二部分 学生实验

化学实验须知	(103)
实验一 食盐的精制	(104)
实验二 分析天平的使用	(106)
实验三 电解质溶液	(108)
实验四 醋酸离解常数的测定	(110)
实验五 氧化还原反应与电极电势	(112)
实验六 酸碱滴定	(114)
实验七 食醋中总酸度的测定	(116)
实验八 分光光度法测定 Fe^{3+} 离子的含量	(118)
实验九 配位化合物的生成和性质	(121)
实验十 溶胶的制备和性质	(123)
实验附录一 基础化学实验的基本操作	(126)
实验附录二 分析天平的构造和使用	(129)
实验附录三 滴定分析仪器及其基本操作	(132)
实验附录四 pH5-25 型酸度计的使用	(136)
实验附录五 721 型分光光度计	(138)
附 录	(140)
一 中华人民共和国法定计量单位	(140)
表 1 国际单位制的基本单位	(140)
表 2 国际单位制的辅助单位	(140)
表 3 国际单位制中具有专门名称的导出单位	(141)
表 4 国家选定的非国际单位制单位	(141)
表 5 用于构成十进倍数和分数单位的词头	(142)
二 常用的物理常数和单位换算	(142)
表 1 常用物理常数	(142)
表 2 常用单位换算	(142)
三 标准电极电位表	(143)
四 平衡常数	(145)
表 1 水的离子积常数	(145)
表 2 弱电解质在水中的离解常数	(145)
五 金属配合物的稳定常数	(146)
六 四位对数表	(148)
七 元素周期表	(150)

上篇 溶液与溶液中的离子平衡

人体的生命过程与溶液存在密切的关系。血液、尿液、淋巴液及各种腺体的分泌液都是溶液,人体内的代谢反应几乎都是在溶液中进行的,人体体液和组织液中均存在多种电解质离子,如 H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等。这些离子对体内维护渗透平衡和酸碱平衡及神经、肌肉等组织的生理活动、生化能力都有一定的影响,因此,了解溶液的性质,运用化学平衡和平衡移动原理,讨论水溶液中的离子平衡,是学习医学科学所必不可少的。

本篇主要讨论稀溶液的渗透压,电解质溶液及缓冲溶液的性质,在离子平衡中,主要讨论酸碱质子平衡,配合平衡和氧化还原平衡。

第一章 稀溶液的依数性

溶质溶于溶剂形成溶液后,溶质和溶剂的性质都发生了改变。溶液的性质变化可分为两类:一类是溶质的本性 & 溶质与溶剂的相互作用所引起的,表现在溶液的颜色、导电性、密度等。另一类只与溶质微粒数和溶剂微粒数的比值有关,而与溶质的本性无关。如溶液中溶剂的蒸气压下降、溶液的沸点升高和凝固点降低,以及溶液的渗透压等。Ostwald 把那些只与溶液的组成有关而与溶质本性无关的性质称之为溶液的依数性。在非电解质溶质的稀溶液中,溶质粒子之间及溶质粒子与溶剂粒子之间的作用很微弱,因而这种依数性呈现出明显的规律,所以依数性又称稀溶液的通性。溶液的渗透压在医学上有很重要的意义。本章我们主要讨论溶液的渗透压及渗透压在医学上的意义。由于溶液的性质与溶液的组成有关,所以在本章中先讨论溶液的组成量度,再讨论溶液的渗透压。

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”是一个物理量,符号是 n ,这个量的单位是摩尔,符号是 mol。它是国际单位制(SI)中专门表示物质中所含基本单元数目的,其定义为:“摩尔是一系统物质的量,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。”在使用摩尔时,应注意以下两点:

(1) 在使用摩尔这个单位时,必须指明基本单元,它可以是原子、分子、离子、电子或其它粒子,或是这些粒子的特定组合。例如,我们说 H 、 H_2 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 等的物质的量是可以的,因为可以把它们看成是“粒子的特定组合”。

(2)基本单元应该用化学组成式来书写。如果我们说“硫酸的物质的量”,其概念是含糊的,因为未指明基本单元的化学组成式。 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 的质量是 98g ,而 $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的质量只有 49g 。 98 克硫酸的物质的量如果以 H_2SO_4 为基本单元,物质的量为 1mol ,而以 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 为基本单元,物质的量为 2mol 。 $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。因此,对于同一系统的物质的量,如果我们指定的基本单元不同,物质的量就不同。

摩尔是物质的量单位不是质量单位,有关物质的量计算需利用“摩尔质量”。

(二)摩尔质量 M

摩尔质量 M_B 是以 B 为基本单元的 1mol 物质的质量,它的数学表达式为:

$$M_B = \frac{W}{n_B} \quad (1-1)$$

W —— B 物质的质量 n_B —— B 物质的物质的量

其 SI 单位为 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,习惯上以 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为单位。在讨论摩尔质量时,必须指明基本单元,如 $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 49\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。式(1-1)可改写为:

$$n_B = \frac{W}{M_B} \quad (1-2)$$

据此,物质的基本单元确定之后,即可利用质量和摩尔质量计算其物质的量。

【例 1-1】 5.3g 分析纯无水碳酸钠的物质的量是多少?

解:(1)以 Na_2CO_3 为基本单元时,

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad W(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5.3(\text{g})$$

$$\text{则 } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{W(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{5.3}{106} = 0.050(\text{mol})$$

(2) 以 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为基本单元时,

$$M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$W(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5.3(\text{g})$$

$$n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{W(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{5.3}{53} = 0.10(\text{mol})$$

(三) 物质的量浓度

物质 B 的物质的量浓度(简称物质 B 的浓度)是指单位体积的溶液中所含溶质 B 的物质的量。即:

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-3)$$

式中 c_B 为溶质 B 的物质的量浓度, n_B 是溶质 B 的物质的量, V 是溶液的体积。其 SI 单位为 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$,也可以用 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 或 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示,本书采用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。医学上,人的体液中所含有的各种离子的量都很少,用物质的量表示时,可采用毫摩尔每升($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)表示。其换算关系为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10^3\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。特别强调的是,在使用物质的量浓度时,应该用化学组成

式标明“B”是何种原子、分子、离子或它们的何种特定组合。如

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

这表明基本单元是 H_2SO_4 , 此溶液每升中含 H_2SO_4 2 摩尔。

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

这表明基本单元是 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 这种特定组合, 此溶液每升中含 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 4 摩尔, 即含纯硫酸 196 克。

【例 1-2】 临床使用的乳酸钠 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) 溶液为 $18.7(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$, 求该溶液的浓度 $c(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na})$, 以 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位。

解: 已知 $M(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}) = 112\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

则 $c(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}) = \frac{18.7}{112} \times 1000 = 167(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$

【例 1-3】 正常人血浆中每 100ml 含葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 100mg, HCO_3^- 164.7mg, 求它们的物质的量浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

解: 已知 $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M(\text{HCO}_3^-) = 61\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{100}{180} \times \frac{1000}{100} = 5.6(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{164.7}{61} \times \frac{1000}{100} = 27(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

二、质量分数

物质 B 的质量分数是指物质 B 的质量与混合物的质量之比。即:

$$w_B = \frac{W_B}{W_s} \quad (1-4)$$

式中 w_B 为物质 B 的质量分数, W_B 为物质 B 的质量(g), W_s 为混合物的质量(g)。

质量分数是法定的量, 它代替了不再使用的重量百分浓度和重量比等非法定的量。质量分数是无量纲的量, 其纲量为 1。常用的分数单位为 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-6} 、 10^{-9} 等。如 98% H_2SO_4 , 质量分数为 98×10^{-2} 。

第二节 溶液的渗透压

一、渗透现象和渗透压

物质从高浓度区域向低浓度区域自动迁移的过程叫扩散。通过半透膜的扩散现象叫渗透。所谓半透膜, 是能够让某些溶质通过而别的物质不能通过的薄膜。

在一个半透膜的两侧分别放置水和蔗糖溶液。这个半透膜能让水分子自由通过, 溶质不能通过。放置溶液与水时, 使它们的液面在同一水平上, 如图 1-1(a)。由于在半透膜两侧单位体积中水分子数不相等, 纯水部分是水的高浓度区域, 溶液部分是水的低浓度区域, 水分子将通过半透膜从纯水部分向溶液部分扩散, 因此在单位时间内由纯水一侧通过半透膜进入溶

液的水分子数比由溶液一侧进入纯水的多,而溶质通不过半透膜,致使溶液的液面升高,纯水的液面下降,如图 1-1(b)。这种溶剂分子透过半透膜进入溶液的自发过程称为渗透现象,简称渗透。它不仅可发生于溶液和纯溶剂之间,也可在浓度不同的两溶液间发生。

渗透现象产生的条件是:

(1)要有半透膜存在。

(2)膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等。渗透方向是溶剂分子从纯溶剂向溶液,或从稀溶液向浓溶液的方向渗透。

如图 1-1(c),为了使渗透现象不发生,必须在溶液液面上施加一个适当的压力,以增加水分子从溶液向纯水渗透的速度,当水分子在两个相反方向的渗透速度相等时,即达到渗透平衡。这种恰好能阻止渗透现象发生,所施加于溶液液面上的额外压力,称为该溶液的渗透压。用符号 Π 表示,单位为 Pa 或 kPa。若在半透膜的两侧放置溶质浓度不同的两个溶液,为了阻止渗透现象发生,必须在浓溶液液面上施加压力,但此压力既不是浓溶液的渗透压,也不是稀溶液的渗透压,而是两溶液的渗透压之差。

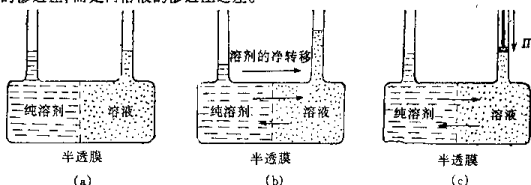


图 1-1 渗透现象和渗透压

(a) 渗透发生前 (b) 渗透现象 (c) 渗透压(Π)

二、溶液的渗透压与浓度和温度的关系

实验表明,浓度和温度与稀溶液渗透压有如下关系:

(1) 温度一定时,渗透压与浓度成正比,即 $\Pi \propto c$ 。

(2) 浓度一定时,渗透压与绝对温度成正比,即 $\Pi \propto T$ 。

1886 年荷兰物理学家范特-荷甫(Van't Hoff)指出:“稀溶液的渗透压与浓度的关系同理想气体方程式相似”,即

$$\Pi V = nRT \quad (1-5)$$

或
$$\Pi = cRT \quad (1-6)$$

式中 Π 为稀溶液的渗透压, c 为溶液物质的量浓度; 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。此公式适用于非电解质的稀溶液。

必须指出,范氏公式与理想气体方程式虽然十分相似,但溶液的渗透压与气体的压力,其本质是完全不同的。范氏定律的重要意义在于指出了一定温度下,稀溶液渗透压的大小只决定于单位体积溶液中所含溶质微粒数,与溶质的本性无关。这是溶液的一类重要性质——依数性。对于强电解质溶液,由于它在溶液中全部离解,所以近似认为单位体积内的粒子数是同浓度非电解质溶液的整数倍。因此,计算强电解质溶液的渗透压时,范氏公式应该引入校正系数 i 。即

$$\Pi = icRT \quad (1-7)$$

式中 i 称为范特-荷甫系数,例如计算 $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液渗透压时, i 应为 3。

【例 1-4】 已知人体血液的渗透压为 770kPa , 人体正常体温为 310K 。用于人体静脉输液的葡萄糖溶液应为何浓度?

解:输液用葡萄糖溶液渗透压应与血液渗透压相等

由

$$\Pi = cRT$$

$$c = \frac{\Pi}{RT} = \frac{770}{8.314 \times 310} = 0.29(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

所以,用于人体静脉输液的葡萄糖溶液浓度应为 $0.29\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

【例 1-5】 临床上常用的生理盐水是 $9.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液,求此溶液在 37°C 时的渗透压。

解: NaCl 在溶液中完全解离, i 近似等于 2, NaCl 的摩尔质量为 $58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\Pi = icRT$$

$$\Pi = \frac{2 \times 9.0 \times 8.314 \times 310}{58.5} = 7.9 \times 10^2(\text{kPa})$$

三、渗透压在医学上的意义

(一) 渗透浓度

由于渗透压是依数性,在一定温度下,它仅与溶液浓度成正比,而与粒子的本性无关,所以可用溶液中溶质粒子的浓度来衡量溶液渗透压的大小。医学上常用渗透浓度来比较溶液的渗透压大小。它是指溶液中能产生渗透效应的各种溶质微粒(分子、离子)的总物质的量浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。单位为 $\text{Osmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$,称为渗透摩尔每升或毫渗透摩尔每升,简称渗透量每升或毫渗透量每升,亦称渗透量。

【例 1-6】 计算 $50.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液和 $9.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液(生理盐水)的渗透浓度(以 $\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示)。

$$\frac{50.0 \times 1000}{180} = 278(\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1})$$

NaCl 的摩尔质量为 $58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,在计算 NaCl 溶液的渗透压时,要考虑 NaCl 是强电解质($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$),溶液中的溶质质点是 Na^+ 和 Cl^- 离子,而不是 NaCl 分子,因此,计算渗透浓度时,应当乘以 2。 NaCl 的渗透浓度为:

$$\frac{9.0 \times 1000}{58.5} \times 2 = 308(\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1})$$

(二) 等渗、高渗和低渗溶液

在相同温度下,渗透压相等的各种溶液叫等渗溶液,对于渗透压不相等的溶液,相对地说,渗透压较高的叫高渗溶液,渗透压较低的叫低渗溶液。医学上的等渗、低渗和高渗溶液都是以血浆的渗透压为标准确定的。正常人血浆的渗透浓度为 $303.7\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所以临床上规定,凡渗透浓度在 $280\sim 320\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液为等渗溶液。临床上常用的等渗溶液有生理盐水, $12.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液等。此外, $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液($278\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 $18.7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乳酸钠制剂($334\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$),渗透量虽稍低或稍高于规定的范围,临床上也把它们作为等渗溶液使用。

体液渗透压的恒定是维持细胞正常状态和人体生理功能的必要条件。临床为病人大量输

液时,一定要用等渗溶液。若输入过量低渗溶液,就会使红细胞逐渐膨胀,甚至破裂而出现“溶血”现象。若输入过量高渗溶液,就会使红细胞皱缩起来。皱缩的细胞互相聚集成团。若此现象发生于血管内,将产生“栓塞”。一旦出现“溶血”或“栓塞”都将产生严重后果,甚至危及生命。但是,也有使用高渗溶液的情况。如渗透压比血浆高10倍的 $500\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液,仍可作注射用,但要求注射剂量不能太多,注射速度不要太快,这样浓溶液会被体液逐渐稀释和吸收,不致引起局部高渗,否则将会产生不良后果。

(三) 晶体渗透压和胶体渗透压

人体体液中含有电解质(如 NaCl 、 KCl 、 Na_2CO_3 等),低分子非电解质(如葡萄糖、尿素等)和高分子物质(蛋白质、糖类、脂类等)。医学上,按习惯把电解质、小分子物质统称为晶体物质,在血浆中的含量为 $7.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,由此产生的渗透压叫晶体渗透压,而把高分子物质称为胶体物质,在血浆中的含量约为 $70\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,由它们产生的渗透压叫胶体渗透压。二者之和就是血浆的总渗透压,在310K时约为769.9kPa。由于晶体物质的相对分子质量小,而且其中的电解质可以离解,单位体积血浆中的质点数多,故产生的晶体渗透压很大,约为766kPa。而高分子蛋白质含量虽高,但因摩尔质量大,单位体积血浆中的质点数很少,故产生的胶体渗透压很小,约3~4kPa。

由于人体内半透膜对小分子、离子及大分子物质的通透性不同,故晶体渗透压和胶体渗透压各有不同的生理功能。

晶体渗透压的主要作用是调节细胞内外的水盐平衡。人体在正常情况下,细胞内、外液是等渗的,当人体缺水时,细胞外液的浓度相对地升高,晶体渗透压也相应地增大,于是细胞内的水就会透过细胞膜渗出细胞外,结果造成细胞内失水,细胞皱缩;反之,如果大量饮水或输液过多,则使细胞外液的晶体渗透压降低,水就从细胞外液转移至细胞内液而引起细胞肿胀,严重时可产生水中毒。

胶体渗透压的主要作用是调解毛细血管内外的水盐平衡。如果由于疾病或其它原因导致血浆蛋白质减少时,血浆的胶体渗透压将降低,血浆内的水就会通过毛细血管壁进入组织间液,严重时会造成水肿。由此可见,胶体渗透压对血管内外体液的调节起着重要的作用。

习 题

1. 将 10gNaOH 、 Na_2CO_3 分别溶于水,配制成500ml溶液,求溶液的物质的量浓度 $c(\text{NaOH})$ 、 $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 及 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 。

2. 欲配制 $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠溶液250ml,需要 Na_2CO_3 多少克?

3. 已知某人血浆中, K^+ 离子和 Ca^{2+} 离子的含量均为 $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,求该血浆中 K^+ 离子和 Ca^{2+} 离子的浓度各是多少 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$?

4. 临床使用的乳酸钠($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)溶液为 $18.7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,求该溶液的浓度(以 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 计)、毫渗透浓度及310K时的渗透压。

5. 浓度均为 $200\text{mOsmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液、 NaCl 溶液和葡萄糖溶液,它们的渗透压大小顺序为()。

(1) $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{葡萄糖}$ (2) $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{葡萄糖}$

(3) $\text{葡萄糖} > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ (4) 三者渗透压相等

6. 下列四对溶液用半透膜隔开,判断其溶剂的渗透方向,并说明理由:

- (1) $90\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖和 $90\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液；
- (2) $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖和 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液；
- (3) $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖和 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液；
- (4) $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 和 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl₂。

(解莉亚)

第二章 电解质溶液

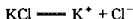
许多化学反应是在水溶液中进行的,参与反应的无机物质主要是酸、碱和盐类。通常,把在水溶液中或在熔融状态能导电的物质称为电解质,不能导电的物质称为非电解质。

电解质分为强弱两类。在溶液中完全离解的电解质称为强电解质,仅部分离解的电解质称为弱电解质。

第一节 强电解质溶液

一、离子互吸理论

离子型化合物(如 KOH 、 NaOH 等强碱, NaCl 、 KCl 等大部分盐类)和共价键型中强极性共价化合物(如 HCl 、 HNO_3 等)皆属强电解质,它们在水溶液中完全离解。如 KCl 在水溶液中的离解反应为:



但是,由溶液导电性实验测知室温时 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 溶液的离解度为 86%, $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液的离解度为 89%。德拜-休克尔(Debye-Hückel)于 1923 年提出了离子互吸学说。该理论认为,强电解质在溶液中是完全离解的,离子间由于库仑力,相互吸引或排斥,离子在溶液中的分布是不均匀的。因而在阳离子和阴离子周围,都形成了电荷相反的“离子氛”,即阳离子周围有阴“离子氛”;阴离子周围有阳“离子氛”,如图 2-1 所示。由于离子不断运动,“离子氛”并不牢固,时拆时成,使离子不能完全自由运动。这样就使得强电解质溶液实测的导电性要小些。显然,实验测得的强电解质离解度并不是它的实际离解度,而是离子的运动受到牵制的情况下表现出的,因而把强电解质的离解度称为表观离解度。

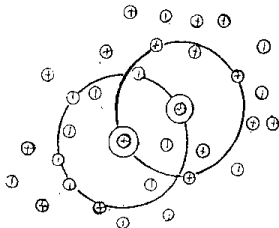


图 2-1 离子氛示意图

二、活度与活度系数

由于溶液中阴、阳离子的相互作用、表观离解度与理论离解度是有差别的。因此,离子的有效浓度(即表观浓度)总比理论浓度要小些。离子的有效浓度是指电解质溶液中实际上起作用的离子的浓度。我们称之为活度,通常用 a 表示。它和离子的理论浓度 c 有如下关系:

$$a_B = f_B \cdot c_B \quad (2-1)$$

a_B 无单位, f_B 称为溶质 B 的活度因子。一般,由于 $a_B < c_B$, 故 $f_B < 1$ 。电解质溶液愈稀,离子间的距离愈大,离子间牵制的程度愈弱,则 f_B 值愈大。当溶液极稀时, f_B 值接近于 1, 活度就