

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

《普通化学》(第3版) 配套教材

硕士研究生考研辅导书

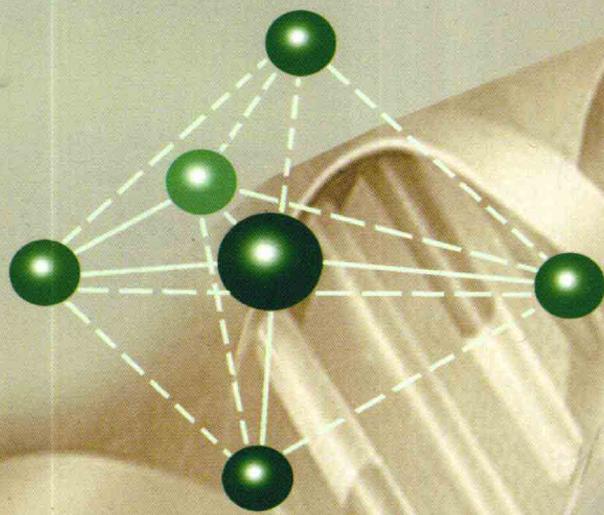
普通化学

学习指导

● 赵士铎 主编

P T H X X X
U Z X X X

PuTong
HuaXue
XueXiZhiDa



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
《普通化学》(第3版)配套教材
硕士研究生考研辅导书

普通化学学习指导

赵士铎 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学学习指导/赵士铎主编. —北京:中国农业大学出版社,2008. 8
ISBN 978-7-81117-521-9

I . 普… II . 赵 III . 普通化学-高等学校-教学参考资料 IV . O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 116049 号

书 名 普通化学学习指导

作 者 赵士铎 主编

策 划 编辑 张秀环

责 任 编辑 冯雪梅

封 面 设计 郑 川

责 任 校 对 王晓凤 陈 莹

出 版 发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

邮 政 编 码 100193

电 话 发行部 010-62731190,2620

读 者 服 务 部 010-62732336

编 辑 部 010-62732617,2618

出 版 部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

e-mail cbsszs @ cau.edu.cn

经 销 新华书店

印 刷 涿州市星河印刷有限公司

版 次 2008 年 8 月第 1 版 2008 年 8 月第 1 次印刷

规 格 787×980 16 开本 9.25 印张 166 千字

定 价 16.00 元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

前　　言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材《普通化学》(第3版)(赵士铎主编,中国农业大学出版社)的配套教材,涵盖主教材中前十章内容。

“普通化学”是高等农林院校本科生的一门重要基础课程,自2007年起,已纳入硕士研究生入学考试全国统考科目。本书可作为本科生学习的参考材料,也可供硕士研究生入学考试前复习用。

做适量典型、有一定难度的精选习题,是学习每门课程的极其重要的一个环节。本书每章按“内容提要”、“典型例题解析”、“自我检查”和“习题答案”四部分编写。除“内容提要”扼要、系统地介绍主教材中涉及的基本概念、基本原理外,“典型例题解析”则通过实例介绍应用基本原理解决实际问题的方法,“自我检查”中给出了适量习题供学生练习,“习题答案”对主教材习题给出了参考答案。

参加本书编写的有吉林大学、西北农林科技大学、华中农业大学、天津农学院、河南农业大学、福建农林大学、青岛农业大学、安徽科技学院、中国农业大学等多所院校的教学经验丰富的教师,由主编统稿完成。由于主编水平有限,恳请读者对书中疏漏、不足之处给予指正。

诚望本书对读者有所裨益。

赵士铎

2008年6月于中国农业大学

目 录

第 1 章 分散系	1
第 2 章 化学热力学基础	13
第 3 章 化学平衡原理	30
第 4 章 化学反应速率	40
第 5 章 原子结构	49
第 6 章 化学键与分子结构	59
第 7 章 酸碱反应	70
第 8 章 沉淀-溶解平衡	89
第 9 章 氧化还原反应	106
第 10 章 配位化合物	124
参考文献	139

第1章 分 散 系

一、内容提要

1. 理想气体状态方程、分压定律

分子本身无体积、分子间无相互作用力的气体称为理想气体。

理想气体的压力 p 、体积 V 、温度 T 和物质的量 n 之间的关系可用理想气体状态方程表示：

$$pV = nRT$$

式中： R 为摩尔气体常数， $R = 8.3145 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

理想气体混合物中，某组分气体的分压与其单独占有整个容器时所产生的压力相等，理想气体混合物的总压力等于各组分气体分压之和：

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum_i p_i$$

根据以上二式，可得：

$$p_i = \frac{n_i}{n} p = x_i p$$

即理想气体混合物中某组分气体的分压等于该组分气体的摩尔分数与总压力的乘积。

2. 蒸气压、凝固点、沸点

蒸发是固体、液体气化的一种方式。物质分子脱离物质表面而进入气相的过程称为蒸发。一定温度下，固体或液体与其蒸气平衡时蒸气的压力称为该温度下固体或液体的饱和蒸气压，简称为蒸气压。

沸腾是液体气化的另一种方式。当液体的蒸气压等于外压时，液体的气化将不仅仅发生于液体表面，同时发生于液体内部，这种气化过程称为沸腾。液体蒸气压等于外压时的温度称为液体的沸点。

暴露于 $p=101.325\text{ kPa}$ 压力的空气中, 固态物质与液态物质达于平衡状态时的温度称为液体的凝固点, 亦称为液体的冰点或固体的熔点。此时, 固态物质与液态物质的蒸气压相等。

3. 分散系和溶液

一种或几种物质分散在另一种物质中构成的系统为分散系。被分散的物质为分散质, 接受分散质的物质为分散介质。

按分散质粒径大小, 分散系可分为均相掺和物、胶体分散系(高分子溶液、溶胶)、粗分散系三类。其中, 均相掺和物和高分子溶液是稳定的单相系统, 而粗分散系和溶胶为多相系统。

所谓溶液, 指液态、固态的均相掺和物。

溶液的组成标度, 是表示溶液组成的物理量。常用的有物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数(又称为物质的量分数)、质量分数、质量浓度等。在使用物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数时, 一定要用化学式指明物质的基本单元。

4. 稀溶液的通性

稀溶液中, 溶质对溶剂的作用可忽略。稀溶液中的溶剂, 与纯溶剂的差异仅仅在于摩尔分数的减小, 因此必然造成稀溶液中的溶剂与纯溶剂之间一系列物理性质的差异。所以, 相同溶剂、溶质的摩尔分数相同的稀溶液, 必定具有一系列相同的性质。这些与溶质本性无关而与溶质的浓度有关的特性称为稀溶液的依数性, 也称稀溶液的通性。溶剂的摩尔分数不低于 0.98 的溶液一般可视为稀溶液。

由于溶液中溶剂的摩尔分数低于纯溶剂的摩尔分数, 故溶液中溶剂的蒸气压低于同温度下纯溶剂的蒸气压: 非电解质稀溶液中溶剂的蒸气压(p)等于纯溶剂的蒸气压(p^*)与溶液中溶剂的摩尔分数 $x(A)$ 的乘积, 即

$$p = p^* x(A)$$

对二组分稀溶液, 上式又可表示为:

$$\Delta p = p^* x(B)$$

式中: Δp 为溶液的蒸气压下降, $x(B)$ 为溶质的摩尔分数。以上二式, 是拉乌尔定律的两种不同的表示。

对于难挥发非电解质稀溶液, 拉乌尔定律又可表述为: 一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液蒸气压下降等于纯溶剂的蒸气压与溶质摩尔分数的乘积。

溶液的沸点, 是溶液蒸气压等于外压时的温度。难挥发溶质的溶液蒸气压下降, 必然引起溶液的沸点升高。难挥发非电解质的稀溶液, 沸点升高与溶质的质量摩尔浓度成正比:

$$\Delta T_b = K_b b(B)$$

式中: K_b 称为溶剂的沸点升高常数, 其只与溶剂的性质有关, 而与溶质的性质无关。

将蔗糖水溶液或乙醇水溶液冷却, 开始有固态冰析出时, 冰并无甜味或乙醇味。所以稀溶液在凝固点时, 开始析出的仅仅是固态纯溶剂。溶液的凝固点, 是溶液中溶剂的蒸气压与纯固态溶剂的蒸气压相等时的温度。溶液中, 溶剂蒸气压下降, 必然引起溶液的凝固点降低。非电解质的稀溶液, 凝固点降低与溶质的质量摩尔浓度成正比:

$$\Delta T_f = K_f b(B)$$

式中: K_f 为溶剂的凝固点降低常数, 其只与溶剂的性质有关, 而与溶质的性质无关。因为同一溶剂的凝固点降低常数, 总大于沸点升高常数, 且凝固点降低公式, 对难挥发非电解质或易挥发非电解质溶质均适用, 因此常用凝固点降低法测定物质的摩尔质量。

阻止纯溶剂透过半透膜向稀溶液扩散, 施于溶液的最小压力称为溶液的渗透压。一定温度下, 渗透压与溶液的物质的量浓度成正比:

$$\Pi = cRT$$

式中: c 为溶液的物质的量浓度; T 为热力学温度; R 为摩尔气体常数。常利用渗透压法测定大分子的摩尔质量。

稀溶液以上 4 性质, 知其一便可知其余。

挥发性溶质也产生蒸气压, 与溶剂蒸气压之和可能使溶液蒸气压不下降, 反而升高; 溶质是电解质时, 溶液中实际存在的粒子是离子而不是分子, 离子间作用复杂, 有效浓度不易准确计算; 浓溶液中, 溶质对溶剂的作用不可忽略。故以上几种情况下, 拉乌尔定律均不适用, 所以, 沸点升高、凝固点降低、渗透压公式也均不能适用(凝固点降低公式可适用于易挥发非电解质稀溶液)。

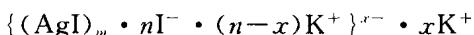
5. 胶体溶液

分散质粒子的直径在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围时, 分散在液体介质中可形成溶胶; 分散在气体介质中可形成气溶胶。溶胶是多相、高度分散而具有巨大表面能的系统。降低表面能有两个途径: 聚结和表面吸附。凝聚将使得胶体破坏, 而表面吸附则使得胶体具有一定的热力学稳定性, 或称为聚结稳定性。

溶胶之所以具有特殊的光学性质、动力学性质和电学性质, 且具有一定的稳定性, 与其特殊的胶团结构有关。

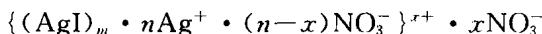
胶团由胶粒和扩散层组成,胶粒由胶核和吸附层组成,在吸附层中有电位离子和反离子。

将 AgNO_3 逐滴加入到 KI 溶液中时,形成 AgI 沉淀。大量的 AgI 沉淀聚在一起形成 $1\sim100\text{ nm}$ 的胶核,以 $(\text{AgI})_m$ 表示。胶核表面又选择性吸附与其有共同组成的离子:当 KI 过量时,胶核优先选择性吸附 I^- 形成带负电荷的粒子,又因静电引力吸附溶液中过量的 K^+ 作为反离子,与胶核、电位离子一起组成胶体的吸附层。在吸附层外, K^+ 还松散地分散在胶粒的周围,形成扩散层,胶粒和扩散层一起构成胶团。



胶核 电位离子 反离子 反离子

当 AgNO_3 过量时,胶团结构如下:



胶核 电位离子 反离子 反离子

一定条件下,溶胶具有一定的稳定性。一是聚结稳定性。胶团的扩散双电层结构使胶粒带电,静电排斥作用使胶体粒子不聚结;胶团扩散层反离子都是水化离子,水化膜的弹性也可防止胶体粒子间发生聚结。二是动力学稳定性。溶胶粒子的布朗运动,即粒子的热运动,可克服重力吸引,使胶体粒子不会沉淀。

使溶胶聚沉(破坏)的方法包括加大浓度,长时间加热,加电解质等,最有效的方法是加电解质。

向溶胶中加入大量电解质后,与胶粒电性相反的电解质离子挤进扩散层,使扩散层变薄,甚至可挤进吸附层。胶团失去扩散层,使胶团聚结能力变大,溶胶发生聚沉。与胶粒电性相反的电解质离子对溶胶起聚沉作用,且离子的价数越高,聚沉能力越强。例如,对 As_2S_3 负电溶胶,不同价离子的聚沉能力是 $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 。对 Fe(OH)_3 正电溶胶, $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。相同电荷的离子半径越小,聚沉能力越小。例如对 As_2S_3 负电溶胶,一价阳离子聚沉能力 $\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。

两种电荷相反的溶胶按适当比例混合,也可以发生聚沉。例如 Fe(OH)_3 正电溶胶和 As_2S_3 负电溶胶可相互沉淀。

二、典型例题解析

例 1.1 一理想气体混合物,含 A,B,C,D 四种气体各 1 mol。在保持温度、压

力不变条件下,向其中充入 A 0.1 mol,则下列说法错误的为:

- A. 气体 A 分压降低;
- B. 气体 B 分压降低;
- C. 气体 C 分压降低;
- D. 气体 D 分压降低。

解:

设气体总压力为 p 。

理想气体混合物中某组分气体的分压等于该组分气体的摩尔分数与总压力的乘积:

$$p_i = \frac{n_i}{n} p = x_i p$$

算得:未加入 A 以前, $p(A) = p(B) = p(C) = p(D) = 0.25p$

加入 A 后, $p(A) = 0.27p$

$$p(B) = p(C) = p(D) = 0.24p$$

即 A 分压增高,B,C,D 分压降低。故答案 A 正确。

例 1.2 饮用水中残留 Cl_2 的质量浓度 $\rho(\text{Cl}_2)$ 不得超出 $2 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。与此相当的 Cl_2 的质量摩尔浓度 $b(\text{Cl}_2)/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 约为:

- A. 3×10^{-6} ;
- B. 3×10^{-5} ;
- C. 3×10^{-3} ;
- D. 3×10^{-2} 。

解:

因溶液极稀,溶剂水的质量约等于溶液的质量,且密度 $\rho \approx 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

$$b(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2)}{m} \approx \frac{\frac{m(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2)}}{\frac{\rho(\text{Cl}_2)}{\rho \cdot V}} = \frac{\rho(\text{Cl}_2)}{M(\text{Cl}_2) \cdot \rho} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

故答案 B 正确。

例 1.3 一蔗糖水溶液,沸点为 100.10°C。其凝固点为:

- A. 0.36°C;
- B. -0.36°C;
- C. 0.028°C;
- D. -0.028°C。

解:

溶液凝固点降低,此溶液凝固点应低于 0°C,故答案 A,C 不正确;凝固点降低常数大于沸点升高常数,凝固点降低比沸点升高显著,故答案 D 不正确。答案 B 正确。

例 1.4 取下列物质各 1 g,分别溶于 1 000 g 苯。溶液凝固点最高的为:

- A. CH_3Cl ;
- B. CH_2Cl_2 ;
- C. CHCl_3 ;
- D. CCl_4 。

解:

以上 4 物质,摩尔质量依次增大,所以溶液质量摩尔浓度依次降低,凝固点依

次增高,故答案 D 正确。

例 1.5 下列叙述错误的为:

- A. 相同温度下, $c(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的蔗糖水溶液和 $c(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的蔗糖乙醇溶液, 渗透压相等;
- B. $b(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.001 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$ 的蔗糖乙醇溶液和 $b(C_6H_6) = 0.001 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$ 的苯乙醇溶液, 凝固点相等;
- C. $c(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的蔗糖水溶液和 $c(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的蔗糖水溶液用半透膜隔开, 水由后者向前者渗透;
- D. 质量摩尔浓度相同的稀蔗糖水溶液、葡萄糖水溶液, 沸点相等。

解:

一定温度下, 渗透压大小只与溶质的物质的量浓度有关, 答案 A 叙述正确; 凝固点降低公式, 适用于难挥发、易挥发溶质, 答案 B 叙述正确; 相同溶剂的难挥发非电解质稀溶液, 沸点只与溶质质量摩尔浓度有关, 答案 D 叙述正确。相同溶剂浓度不同的 2 溶液被半透膜隔开, 溶剂由渗透压较小的溶液向渗透压较大的溶液渗透, 答案 C 叙述不正确, 故答案 C 正确。

例 1.6 胶体是分散质粒径约在 _____ 范围的分散系, 是 _____ 的热力学不稳定系统。

解:

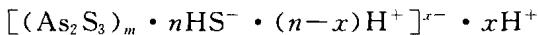
$1\sim100 \text{ nm}$; 具有巨大表面能

例 1.7 溶胶具有一定的聚结稳定性的原因是 _____ 和 _____, 具有一定动力学稳定性的原因是 _____。

胶粒带电; 溶剂化膜的保护; 布朗运动(热运动)

例 1.8 利用反应 $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$ 制备硫化砷溶胶。硫化砷溶胶的胶团结构为 _____。

解: As_2S_3 固体颗粒是硫化砷溶胶的胶核, 根据离子选择性吸附原理, 胶核优先吸附与自身有关的 HS^- , 成为电位离子, H^+ 为反离子, 所以胶团结构为



例 1.9 实验室常用冰盐做制冷剂, 简述其原理。

解:

当食盐和冰放在一起, 食盐会溶解在冰表面的少量水中, 在表面形成了溶液, 使凝固点降低, 导致冰的熔化, 在熔化过程中因大量吸热而使环境制冷。

例 1.10 计算 298.15 K 时, 质量分数 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9.47\%$, 密度 $\rho = 1.06 \text{ g} \cdot$

mL^{-1} 的硫酸水溶液的物质的量浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、质量摩尔浓度 $b(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、摩尔分数 $x(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解：

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4)\rho}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.0947 \times 1.06 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}}{98.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ b(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4)V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)\rho - c(\text{H}_2\text{SO}_4)V(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ &= \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho - c(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ &= \frac{1.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.06 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} - 1.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 98.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 1.06 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ x(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ &= \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_4)V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\left[\frac{V(\text{H}_2\text{SO}_4)\rho - M(\text{H}_2\text{SO}_4)c(\text{H}_2\text{SO}_4)V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{O})} \right] + c(\text{H}_2\text{SO}_4)V(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ &= 0.0188 \end{aligned}$$

例 1.11 有两种溶液，一种为 1.50 g 尿素溶在 200 g 水中，另一种为 42.8 g 未知物溶于 1 000 g 水中，两种溶液在同一温度结冰。求未知物的摩尔质量。

解：

根据 $\Delta T_f = K_f \cdot b(B) = K_f \frac{m(B)}{m(A) \cdot M(B)}$

得

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{尿素})}{m(\text{H}_2\text{O})_1 \cdot M(\text{尿素})} &= \frac{m(\text{未知})}{m(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot M(\text{未知})} \\ M(\text{未知}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})_1 \cdot M(\text{尿素}) \cdot m(\text{未知})}{m(\text{尿素}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})_2} \\ &= \frac{200 \text{ g} \times 60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 42.8 \text{ g}}{1.50 \text{ g} \times 1000 \text{ g}} \\ &= 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 1.12 摩尔质量为 $120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的弱酸 HA 3.00 g 溶于 100 g 水中，在 $p=101.3 \text{ kPa}$ 大气压力下测得溶液的沸点为 100.180°C 。求此弱酸的离解度。

解：

根据该弱酸的质量、摩尔质量、水的质量，可算得溶液质量摩尔浓度 $b(\text{HA})$ ：

$$b(\text{HA}) = \frac{n(\text{HA})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3.00 \text{ g}/120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.100 \text{ kg}} = 0.250 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

假定弱酸 HA 离解后此弱酸溶液遵守稀溶液的有关定律，则根据溶液的沸点升高数据，可算得溶液的质量摩尔浓度 b' ：

$$b' = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0.180 \text{ K}}{0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.352 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$b' \neq b(\text{HA})$ ，说明 HA 按下式部分离解



$$\text{故: } \alpha = \frac{b' - b(\text{HA})}{b(\text{HA})} = 40.8\%$$

例 1.13 苯和甲苯混合而成的溶液可看作理想溶液，溶液中苯和甲苯均遵守拉乌尔定律，即：

$$\begin{aligned} p &= p(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + p(\text{C}_6\text{H}_6) = \\ &p^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)x(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + p^*(\text{C}_6\text{H}_6)x(\text{C}_6\text{H}_6) \end{aligned}$$

已知苯和甲苯在 298.15 K 时蒸气压分别是 9.958 kPa 和 2.973 kPa，今以等质量苯和甲苯在 298.15 K 时混合，试求：

- (1) 溶液的蒸气压；
- (2) 气相中甲苯的分压；
- (3) 气相中甲苯的摩尔分数。

解：

(1) 设苯和甲苯的质量各为 m ，根据题意有：

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)，则$$

$$\begin{aligned} x(\text{C}_6\text{H}_6) &= \frac{m(\text{C}_6\text{H}_6)/M(\text{C}_6\text{H}_6)}{m(\text{C}_6\text{H}_6)/M(\text{C}_6\text{H}_6) + m(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)/M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)} = 0.54 \\ x(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) &= 1 - x(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.46 \end{aligned}$$

所以：

$$\begin{aligned} p &= p(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + p(\text{C}_6\text{H}_6) \\ &= p^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)x(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) + p^*(\text{C}_6\text{H}_6)x(\text{C}_6\text{H}_6) \\ &= 9.954 \text{ kPa} \times 0.54 + 2.973 \text{ kPa} \times 0.46 = 6.745 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 根据拉乌尔定律，气相中甲苯的分压为：

$$p(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = p^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)x(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$$

$$= 2.973 \text{ kPa} \times 0.46 = 1.368 \text{ kPa}$$

(3)由道尔顿分压定律可知,气相中甲苯的摩尔分数为:

$$\begin{aligned} x(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) &= \frac{p(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)}{p} \\ &= 1.368 \text{ kPa} / 6.745 \text{ kPa} = 0.20 \end{aligned}$$

计算结果说明,与溶液相平衡的蒸气中,不易挥发组分的摩尔分数小于其在溶液中的摩尔分数。

三、自我检查

1.1 已知水的凝固点下降常数 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若 $b(\text{AB}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 AB 水溶液的凝固点是 -0.0186°C , 则 AB 分子的离解度为:

- A. 100%;
- B. 99%;
- C. 1.0%;
- D. 0.0%。

1.2 果糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (I)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (II)、蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) (III)三种水溶液,溶质的质量分数均为 0.01,则三溶液渗透压大小的关系是:

- A. $\Pi_1 = \Pi_{\text{II}} = \Pi_{\text{III}}$;
- B. $\Pi_1 = \Pi_{\text{II}} > \Pi_{\text{III}}$;
- C. $\Pi_1 > \Pi_{\text{II}} > \Pi_{\text{III}}$;
- D. $\Pi_1 = \Pi_{\text{II}} < \Pi_{\text{III}}$ 。

1.3 将 0°C 的冰放进 0°C 的盐水中,则:

- A. 冰—水平衡;
- B. 水会结冰;
- C. 冰会融化;
- D. 与加入冰的量有关,因而无法判断将发生何种变化。

1.4 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)各 10 g, 分别溶入 100 g 水中, 成为 A、B 两溶液。用半透膜将两溶液隔开,则:

- A. A 中水渗入 B;
- B. B 中水渗入 A;
- C. 没有渗透现象;
- D. 以上情况都可能。

1.5 氢氧化铁溶胶粒子在电场中向负极移动。不能使该溶胶聚沉的方法是:

- A. 加入 K_2SO_4 ;
- B. 加入带正电荷的溶胶;
- C. 加热;
- D. 加入带负电荷的溶胶。

1.6 测定高分子化合物摩尔质量的较好方法是:

- A. 蒸气压下降法;
- B. 沸点升高法;
- C. 凝固点下降法;
- D. 渗透压法。

1.7 $c(\text{KCl}) = 0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钾水溶液与 $c(\text{AgNO}_3) = 0.0040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸银水溶液等体积混合, 所得 AgCl 溶胶的胶团的结构为:

- A. $[(\text{AgCl})_m \cdot n\text{Cl}^- \cdot (n-x)\text{K}^+]^{x-} \cdot x\text{K}^+$;

B. $[(\text{AgCl})_m \cdot n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$;

C. $[(\text{AgCl})_m \cdot n\text{NO}_3^- (n-x)\text{Ag}^+]^{x-} \cdot x\text{Ag}^+$;

D. $[(\text{AgCl})_m \cdot n\text{K}^+ (n-x)\text{Cl}^-]^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$ 。

1.8 土壤胶粒带负电荷,对它凝结能力最强的电解质是:

A. Na_2SO_4 ; B. AlCl_3 ;

C. MgSO_4 ; D. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

1.9 某溶胶在电渗时液体向负极移动,说明胶粒带____电。

1.10 对氢氧化铁溶胶, K_2SO_4 的凝结值与 KCl 的凝结值相比,____较小。

1.11 江河入海口形成三角洲,原因之一是海水中 NaCl 对江水中土壤溶胶的____作用造成的。

1.12 某化合物 2.00 g 溶于 100 g 水,溶液沸点为 100.125°C。已知水的 $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,求(1)该化合物的摩尔质量;(2)在 298 K 时,溶液的渗透压。

1.13 将 15.6 g 苯溶于 400 g 环己烷(C_6H_{12})中,该溶液的凝固点比纯溶剂低 10.1°C。计算环己烷的凝固点降低常数。

1.14 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)6.84 g 溶于 50.0 g 水中,计算溶液的质量摩尔浓度及糖和水的物质的量分数。

1.15 硝基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)和苯(C_6H_6)可无限混溶。二者凝固点分别为 5.7°C 和 5.5°C,凝固点降低常数分别为 8.10 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 5.12 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。二者按不同比例混合,可配得两种凝固点均为 0°C 的溶液。试计算此二溶液中硝基苯的质量分数。已知 $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

自我检查参考答案

1.1 D 1.2 B 1.3 C 1.4 A 1.5 B 1.6 D 1.7 A 1.8 B 1.9 负电荷
 1.10 K_2SO_4 1.11 聚沉 1.12 $83.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, 595 \text{ kPa}$ 1.13 $21.7 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 1.14 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, 7.1 \times 10^{-3}$ 1.15 5.2%, 12%

四、习题答案

1.1 (1)溶液的凝固点下降。

(2)土壤溶液浓度过大,渗透压大于植物根细胞液的渗透压。

(3)溶液的凝固点下降

1.2 沸点不断上升,至溶液达到饱和后,沸点恒定;

蒸气凝结温度恒定,等于溶剂的沸点

1.3

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{w(\text{H}_2\text{O}_2)\rho}{M(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{3.0\% \times 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$b(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)V(\text{H}_2\text{O}_2)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)\rho - c(\text{H}_2\text{O}_2)V(\text{H}_2\text{O}_2)M(\text{H}_2\text{O}_2)} =$$

$$\frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)}{\rho - c(\text{H}_2\text{O}_2)M(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{0.88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} - 0.88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 34 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} =$$

$$0.91 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{H}_2\text{O}_2)} =$$

$$\frac{c(\text{H}_2\text{O}_2)V(\text{H}_2\text{O}_2)}{\left[\frac{V(\text{H}_2\text{O}_2)\rho - M(\text{H}_2\text{O}_2)c(\text{H}_2\text{O}_2)V(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \right] + c(\text{H}_2\text{O}_2)V(\text{H}_2\text{O}_2)} =$$

$$0.017$$

1.4 凝固点自高至低顺序：葡萄糖溶液、醋酸溶液、氯化钾溶液

1.5 $b = 1.17 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\Delta T_b = K_b b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.17 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.61 \text{ K}$$

$$T_b = 373.76 \text{ K} = 100.61^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = K_f b = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.17 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.18 \text{ K}$$

$$T_f = 270.87 \text{ K} = -2.18$$

$$1.6 \quad \pi = cRT = \frac{m/M}{V} = RT$$

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{0.40 \text{ g} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{0.10 \text{ L} \times 0.499 \text{ kPa}} = 2.0 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.7

$$\frac{9.5}{1} : \frac{10.2}{16} : \frac{80.3}{12} = 30 : 2 : 21$$

化合物中 C、H、O 原子数比为 21 : 30 : 2

$$M = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.100 \text{ g}}{0.33 \text{ K} \times 5.00 \text{ g}} = 310 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故该化合物的化学式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$

1.8

$$\frac{m\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}/M\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_B/M_B}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\therefore M_B = 342.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.9 见例 1.18

1.10 向负极运动, $\{(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^- \}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$

1.12

$$M = \frac{K_b m_B}{\Delta T_b m_A} = \frac{1.20 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4.57 \text{ g}}{0.127 \text{ K} \times 158.5 \text{ g}} = 273 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$M(\text{HgCl}_2) = 272 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故 HgCl_2 在乙醇中为非电解质

1.13

$$c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{V} = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})V} \approx$$

$$\frac{0.60 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.500 \text{ L}} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Pi = cRT = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} = 8.7 \text{ kPa}$$