

EXERCISE COURSE IN INORGANIC AND ANALYTIC CHEMISTRY

无机及分析化学 习题课教程

主编 朱琴玉 周为群



苏州大学出版社

无机及分析化学 习 题 课 教 程

主 编 朱琴玉 周为群

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学习题课教程/朱琴玉,周为群主编
—苏州:苏州大学出版社,2010.8
ISBN 978-7-81137-505-3

I. ①无… II. ①朱…②周… III. ①无机化学—高等学校—习题②分析化学—高等学校—习题 IV.
①O61-44②O65-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 149293 号

无机及分析化学习题课教程

朱琴玉 周为群 主编

责任编辑 陈孝康

苏州大学出版社出版发行

(地址:苏州市十梓街1号 邮编:215006)

宜兴市盛世文化印刷有限公司印装

(地址:宜兴市万石镇南漕河滨路58号 邮编:214217)

开本 787 mm×1 092 mm 1/16 印张 15 字数 374 千

2010年8月第1版 2010年8月第1次印刷

ISBN 978-7-81137-505-3 定价:24.00 元

苏州大学版图书若有印装错误,本社负责调换

苏州大学出版社营销部 电话:0512-65225020

苏州大学出版社网址 <http://www.sudapress.com>

《无机及分析化学习题课教程》

编 委 会

主 编 朱琴玉 周为群

编 委 丁建刚 朱利明 任志刚 李宝宗

李 敏 杨 文 钟文星 曹 洋

曹雪琴 施 玲 储海虹 薛明强

前 言

《无机及分析化学》是一门重要的公共基础课,其授课对象是大一新生,课程的特点是内容多、课时少。为了方便读者学习,提高该课程的教学质量,我们编写了与之配套的《无机及分析化学习题课教程》。

本书的章节顺序与教材《无机及分析化学》一致,每章的内容包括“目的要求”、“本章要点”、“例题解析”、“习题解答”、“自测试卷”和“自测试卷答案”等六个部分。“目的要求”明确了应该掌握和了解的内容;“本章要点”概括了每章的重要内容;“例题解析”可帮助学生进一步掌握难懂和容易混淆的概念;“习题解答”主要针对教材各章后的习题进行解析,供学生学习和复习时参考;“自测试卷”是根据每章的教学大纲和考试要求编写的;“自测试卷答案”可帮助学生了解自己对每章内容的掌握程度。

苏州大学材料与化学化工学部的郎建平教授、倪沛红教授对本书的编写给予了热情的关心和支持。本书的出版得到了苏州大学材化部公共化学与教育系、无机化学研究所和其他部门师生的支持与帮助,还得到了苏州大学出版社陈孝康、周建兰等老师的大力支持,在此一并致谢。

编者力求奉献给读者一本与教材《无机及分析化学》配套,同时又可独立使用的简明、实用的学习辅导书,但由于水平有限,书中难免有错误及不当之处,敬请各位同仁和读者批评指正。

编 者

2010 年 8 月

目 录

第一章 溶液与胶体

一、目的要求	(1)
二、本章要点	(1)
三、例题解析	(8)
四、习题解答	(9)
五、自测试卷	(13)
六、自测试卷答案	(15)

第二章 化学热力学与化学平衡

一、目的要求	(17)
二、本章要点	(17)
三、例题解析	(22)
四、习题解答	(24)
五、自测试卷	(36)
六、自测试卷答案	(39)

第三章 化学反应速率

一、目的要求	(41)
二、本章要点	(41)
三、例题解析	(43)
四、习题解答	(45)
五、自测试卷	(50)
六、自测试卷答案	(53)

第四章 物质结构

一、目的要求	(54)
二、本章要点	(54)
三、例题解析	(62)
四、习题解答	(65)
五、自测试卷	(71)

六、自测试卷答案	(73)
----------------	------

第五章 分析化学概论

一、目的要求	(74)
二、本章要点	(74)
三、例题解析	(77)
四、习题解答	(79)
五、自测试卷	(82)
六、自测试卷答案	(85)

第六章 电解质溶液

一、目的要求	(86)
二、本章要点	(86)
三、例题解析	(88)
四、习题解答	(91)
五、自测试卷	(94)
六、自测试卷答案	(97)

第七章 酸碱滴定法

一、目的要求	(99)
二、本章要点	(99)
三、例题解析	(103)
四、习题解答	(105)
五、自测试卷	(109)
六、自测试卷答案	(112)

第八章 沉淀-溶解平衡及沉淀滴定

一、目的要求	(113)
二、本章要点	(113)
三、例题解析	(118)
四、习题解答	(119)
五、自测试卷	(123)
六、自测试卷答案	(125)

第九章 配位化合物和配位滴定

一、目的要求	(127)
二、本章要点	(127)
三、例题解析	(131)
四、习题解答	(135)

五、自测试卷	(142)
六、自测试卷答案	(146)

第十章 氧化还原反应与氧化还原滴定

一、目的要求	(149)
二、本章要点	(149)
三、例题解析	(151)
四、习题解答	(155)
五、自测试卷	(159)
六、自测试卷答案	(162)

第十一章 紫外-可见吸光光度法

一、目的要求	(164)
二、本章要点	(164)
三、例题解析	(166)
四、习题解答	(168)
五、自测试卷	(173)
六、自测试卷答案	(174)

第十二章 现代仪器分析

一、目的要求	(175)
二、本章要点	(175)
三、例题解析	(177)
四、习题解答	(180)
五、自测试卷	(186)
六、自测试卷答案	(188)

第十三章 重要元素及化合物

一、目的要求	(190)
二、本章要点	(190)
三、例题解析	(197)
四、习题解答	(199)
五、自测试卷	(200)
六、自测试卷答案	(202)

附录

附录一 一些重要的物理常数	(204)
附录二 一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15K)	(204)
附录三 一些弱电解质的标准解离常数	(210)

附录四	常用缓冲溶液的 pH 范围	(210)
附录五	难溶电解质的溶度积 ($18^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$)	(211)
附录六	元素的原子半径(pm)	(212)
附录七	元素的第一电离能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(213)
附录八	元素的电子亲和能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	(213)
附录九	元素的电负性	(214)
附录十	一些化学键的键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298.15K)	(214)
附录十一	鲍林离子半径(pm)	(215)
附录十二	配离子的累积稳定常数	(215)
附录十三	软硬酸碱分类	(216)
附录十四	标准电极电势(298.15K)	(216)
附录十五	金属离子与氨羧配位剂形成的配合物稳定常数的对数值	(221)
附录十六	一些配位滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg\alpha_{\text{L}(\text{H})}$ 值	(222)
附录十七	金属羟基配合物的稳定常数($\lg\beta$)	(222)
附录十八	一些金属离子的 $\lg\alpha_{\text{M}(\text{OH})}$	(223)
附录十九	条件电极电势 $E^{\ominus'}$ 值	(224)
附录二十	一些化合物的摩尔质量	(225)
附录二十一	指数加减法表	(227)

第一章 溶液与胶体

一、目的要求

1. 掌握：溶液组成标度的表示法及其计算和渗透压力的概念；胶团的结构式。
2. 熟悉：稀溶液的蒸气压下降、沸点升高和凝固点降低等依数性；稀溶液定律和渗透压力的意义；溶胶的性质。
3. 了解：晶体渗透压力、胶体渗透压力及大分子溶液的性质。

二、本章要点

一、分散系

由一种或几种物质以细小的颗粒分散在另一种物质中所形成的系统称为**分散系统**，简称分散系。被分散的物质称为分散相（或称分散质），容纳分散相的物质称为**分散介质**（或称分散剂）。根据物态，分散系有固态、液态与气态之分，本章只讨论分散介质为液态的液体分散系。液体分散系按其分散相粒子的大小不同可分为真溶液、胶体分散系和粗分散系三类（见教材表 1-1）。真溶液、高分子溶液为均相分散系，只有一个相；溶胶和粗分散系的分散相和分散介质为不同的相，为非均相分散系。

二、溶液组成标度的表示方法

溶液的浓或稀，常用其组成标度来表示，可分为两大类：一类是用一定体积溶液中所含溶质的量表示；另一类是用溶质与溶液（或溶剂）的相对量（比值）表示。这里所指的量可以是质量（ m ）、物质的量（ n ）或体积（ V ）。

物质的量浓度用符号 c_B 表示，定义为溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V 。即

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

物质 B 的质量浓度用符号 ρ_B 表示，定义为溶质 B 的质量 m_B 除以溶液的体积 V 。即

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-2)$$

物质 B 的质量摩尔浓度用符号 b_B 表示，定义为溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A （单位为 kg）。即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

物质 B 的质量分数用符号 w_B 表示，定义为物质 B 的质量 m_B 除以混合物的质量

$\sum m_i$ 。即

$$w_B = \frac{m_B}{\sum m_i} \quad (1-4)$$

对于溶液而言,溶质 B 和溶剂 A 的质量分数分别为

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}, \quad w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

摩尔分数又称为物质的量分数,用符号 x_B 表示,定义为物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物的物质的量 $\sum n_i$ 。即

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i} \quad (1-5)$$

若溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成,则溶质 B 和溶剂 A 的摩尔分数分别为

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

式中 n_B 为溶质 B 的物质的量, n_A 为溶剂 A 的物质的量。显然, $x_A + x_B = 1$ 。

物质 B 的**体积分数**用符号 φ_B 表示,定义为物质 B 的体积 V_B 除以混合物的体积 $\sum V_i$ 。即

$$\varphi_B = \frac{V_B}{\sum V_i} \quad (1-6)$$

三、稀溶液的依数性

不同的溶质分别溶于某种溶剂中,所得的溶液其性质往往各不相同。但是只要溶液的浓度较稀,就有一类性质是共同的,即这类性质只与溶液的浓度有关,而与溶质的本性无关。这类性质包括蒸气压、沸点、凝固点和渗透压等,我们称之为**稀溶液的依数性**(依赖于溶质粒子数的性质)。

溶液开始时蒸发速率较大,但随着水蒸气密度的增大,凝聚的速率也随之增大,最终必然达到蒸发速率与凝聚速率相等的平衡状态。在平衡时,水面上的蒸气浓度不再改变,这时水面上的蒸气压称为该温度下的饱和蒸气压,简称**蒸气压**,用符号 p 表示,单位是帕(Pa)或千帕(kPa)。

在温度一定时,蒸气压的大小与液体的本性有关,同一液体的蒸气压随温度的升高而增大。固体和液体相似,在一定温度下也有一定的蒸气压。在一般情况下,固体的蒸气压都很小,它也随温度的升高而增大。在一定温度下,纯溶剂的蒸气压(p°)为一定值。当难挥发的溶质(B)溶入溶剂(A)后,必然会降低单位体积内溶剂分子的数目,从而在单位时间内逸出液面的溶剂分子数比纯溶剂减少,当在一定温度下达到平衡时,溶液的蒸气压(p)必然低于纯溶剂的蒸气压(p°),这称为**溶液的蒸气压下降**(Δp)。这里所指的溶液的蒸气压,实际上是指溶剂的蒸气压。因为难挥发的溶质的蒸气压很小,可忽略。

1887 年法国化学家拉乌尔(F. M. Raoult)根据大量实验结果,得出了在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值(Δp)与溶液浓度关系的著名的拉乌尔定律。该定律可用下式表达:

$$\Delta p = K b_B \quad (1-7)$$

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。

式(1-7)是常用的拉乌尔定律的数学表达式。它表明在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降值与溶液的质量摩尔浓度成正比,说明蒸气压下降只与一定量溶剂中所含溶质的微粒数有关,而与溶质的本性无关。

液体的正常沸点是指外压为标准大气压即 101.3 kPa 时的沸点。通常情况下,没有注明压力条件的沸点都是指正常沸点。实验证明,溶液的沸点高于纯溶剂的沸点,这一现象称为溶液的沸点升高。溶液沸点升高的原因是溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压。

根据拉乌尔定律,稀溶液的沸点升高与蒸气压下降成正比,即

$$\Delta T_b = K' \Delta p$$

而

$$\Delta p = K b_B$$

所以

$$\Delta T_b = K' K b_B = K_b b_B \quad (1-8)$$

式中 K_b 称为溶剂的质量摩尔沸点升高常数,它只与溶剂的本性有关。

从式(1-8)可以看出,在一定条件下,难挥发性非电解质稀溶液的沸点升高只与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。

对于稀溶液而言,溶液的凝固点降低 ΔT_f 与溶液的蒸气压下降 Δp 成正比:

$$\Delta T_f = K'' \Delta p$$

而

$$\Delta p = K b_B$$

所以

$$\Delta T_f = K'' K b_B = K_f b_B \quad (1-9)$$

式中 K_f 称为溶剂的质量摩尔凝固点降低常数,它只与溶剂的本性有关。

从式(1-9)可以看出,难挥发性非电解质稀溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。

产生渗透现象必须具备两个条件:一是要有半透膜存在;二是要膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等,即存在浓度差。因此,渗透现象不仅在溶液和纯溶剂之间可以发生,在浓度不同的两种溶液之间也可以发生。渗透的方向总是溶剂分子从纯溶剂向溶液,或是从稀溶液向浓溶液进行渗透。

如果外加在溶液上的压力超过渗透压,则反而会使溶液中的水向纯水的方向渗透,使水的体积增加,这个过程叫做反渗透。反渗透广泛应用于海水淡化、工业废水和溶液的浓缩等方面。

范霍夫定律:难挥发性非电解质稀溶液的渗透压力与温度、浓度的关系为:

$$\Pi V = n_B R T \quad (1-10)$$

$$\Pi = c_B R T \quad (1-11)$$

式中 Π 为溶液的渗透压力(kPa); n_B 为溶液中溶质的物质的量(mol); V 是溶液的体积(L); c_B 为溶液的物质的量浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); T 为绝对温度(K); R 为气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

它表明在一定温度下,稀溶液渗透压力的大小与溶液的浓度成正比,也就是说,与单位体积溶液中溶质微粒数的多少有关,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。

对于稀水溶液来说,其物质的量浓度与质量摩尔浓度近似相等,即 $c_B \approx b_B$,因此,式(1-11)可改写为

$$\Pi \approx b_B R T \quad (1-12)$$

稀溶液的渗透压力是依数性的,它仅与溶液中溶质粒子的浓度有关,而与溶质的本性无关。我们把溶液中能产生渗透效应的溶质粒子(分子、离子等)统称为渗透活性物质。渗透活性物质的物质的量除以溶液的体积称为溶液的**渗透浓度**,用符号 c_{os} 表示,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据范霍夫定律,在一定温度下,对于任一稀溶液,其渗透压力与溶液的渗透浓度成正比。因此,医学上常用渗透浓度来比较溶液渗透压力的大小。

渗透压力相等的溶液称为**等渗溶液**。渗透压力不相等的溶液,相对而言,渗透压力高的称为**高渗溶液**,渗透压力低的则称为**低渗溶液**。在医学上,溶液的等渗、低渗和高渗是以血浆的渗透压力为标准来衡量的。

若将红细胞置于渗透浓度大于 $320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高渗 NaCl 溶液(如 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)中,可见红细胞逐渐皱缩,这种现象称为胞浆分离。皱缩的红细胞互相聚结成团,若此现象发生于血管中,将产生“栓塞”。这是由于红细胞内液的渗透压力低于浓 NaCl 溶液,红细胞内液的水分子向浓 NaCl 溶液渗透,致使红细胞皱缩。

若将红细胞置于渗透浓度为 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的等渗 NaCl 溶液($9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的生理盐水)中,可见红细胞既不会膨胀,也不会皱缩,维持原来的形态不变,这是由于生理盐水和红细胞内液的渗透压力相等,细胞内、外液处于渗透平衡状态。

因此,为防止血液中红细胞变形或破坏,临床上给病人大量补液时,常用生理盐水和 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液等。但在治疗疾病时,也常根据病情用一些高渗溶液,如给低血糖病人注射 $500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液等。使用高渗溶液时,用量不能太多,注射速度不能过快。少量高渗溶液进入血液后,随着血液循环被稀释,并逐渐被组织细胞利用而使浓度降低,故不会出现胞浆分离的现象。

血浆中含有低分子物质,如氯化钠、碳酸氢钠、葡萄糖、尿素等;也有高分子物质,如蛋白质、核酸等。低分子物质产生的渗透压力称为晶体渗透压力;高分子物质产生的渗透压力称为胶体渗透压力。虽然低分子物质的摩尔质量小,但其中的电解质是以离子形式存在,因此,它们在单位体积血浆中的质点数很多,由此产生的晶体渗透压就很高。

晶体渗透压力对维持细胞内、外的水盐平衡起主要作用;胶体渗透压力虽然很小,却对维持毛细血管内外的水盐平衡起主要作用。

四、胶体溶液

胶体是分散系的一种,其分散相粒子的直径在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围内,即一种或几种物质以 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的粒径分散于另一种物质中所构成的分散系统称为胶体分散系。

与人体密切相关的许多物质如蛋白质、多糖、核酸的溶液均属于胶体分散系统,甚至整个人体也可以看成一个含水的胶体分散系统。胶体分散系按分散相和分散介质聚集态不同可分成多种类型,其中以固体分散在水中的溶胶为最重要。

溶胶(sol)的胶粒是由大量分子(或原子、离子)构成的聚集体。直径为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的胶粒分散在分散介质中形成多相系统,是热力学不稳定体系。多相性、高度分散性和不稳定性是溶胶的基本特性,其光学性质、动力学性质和电学性质都是由这些基本特性引起的。

用一束聚焦的白光照射置于暗处的溶胶,在与光束垂直的方向观察,可见一束光锥通过溶胶,此即为丁铎尔效应。

丁铎尔效应的产生与分散相粒子的大小和入射光的波长有关。当光线射入分散体系时,可能发生三种情况:第一,当分散相粒子的直径大于入射光的波长时,光发生反射;第

二,当分散相粒子的直径远远小于入射光的波长时,光发生透射;第三,当分散相粒子的直径略小于入射光的波长时,光发生散射。例如,可见光(波长 400~760 nm)照射溶胶(胶粒直径 1~100 nm)时,由于发生光的散射,使胶粒本身好像一个发光体,因此,我们在丁铎尔效应中观察到的不是胶体粒子本身,而只是看到了被散射的光,也称乳光。

真溶液中分散相粒子是分子或离子,它们的直径很小,对光的散射非常微弱,肉眼无法观察到乳光;粗分散系中的粒子直径大于光的波长,故只有反射光而呈浑浊状;对于高分子溶液而言,它属于均相体系,分散相与分散介质的折射率相差不大,所以散射光很弱。因此,可以利用丁铎尔效应区分溶胶与其他分散系。

胶粒在介质中不停地做无规则运动的现象称为布朗运动。它是由于在某一瞬间胶粒受到来自周围各个方向介质分子碰撞的合力未被完全抵消而引起的。实验证明,胶粒质量愈小,温度愈高,介质粘度愈小,布朗运动就愈剧烈。由于布朗运动使胶体粒子不易下沉,所以溶胶具有动力学稳定性。

当溶胶中的粒子存在浓度差时,由于布朗运动使胶体粒子自发地由浓度大的区域向浓度小的区域移动,这种现象称为胶粒的扩散。对于球形胶粒而言,扩散速度数值上与浓度梯度成正比,但方向相反;温度越高,扩散速率越大;分散介质粘度越大,胶粒半径越大,扩散速率越小。在生物体内,扩散是物质的输送或物质的分子、离子透过细胞膜的一种动力。

扩散使粒子浓度趋于均匀,但胶粒在重力作用下会发生下沉的现象——沉降。胶粒的直径、密度越大,沉降速率越大;分散介质密度、粘度越大,沉降速率越小。由于沉降作用,势必造成容器底部胶粒浓度大于容器上部的浓度,即产生浓度差,因而使胶粒由下向上扩散。当这两种相反的作用力达到平衡时就称为达到了沉降平衡。沉降平衡时,溶胶粒子的浓度分布随容器的高度变化而呈一定的梯度——底部浓、上部稀。

因为胶粒沉降速率与胶粒的体积、密度有关,所以可以通过测定胶粒达到沉降平衡所需的平均时间,确定胶粒的平均胶团质量或大分子化合物的平均相对分子质量。由于胶粒直径较小,在重力场作用下达到沉降平衡所需时间太长,必须采用超速离心来缩短其达到沉降平衡的时间。溶胶中胶粒沉降困难也是它相对稳定的原因之一。

在电场作用下胶粒发生定向移动的现象称为电泳。电泳现象说明溶胶中胶粒带电,所带电荷种类可由胶粒移动方向确定。胶粒带正电荷的溶胶称为正溶胶,胶粒带负电荷的溶胶称为负溶胶。

通过电泳实验表明,大多数金属氢氧化物溶胶为正溶胶;多数金属硫化物、硅酸、硫、重金属、黏土等溶胶为负溶胶。也有一些溶胶的胶粒在不同条件下,带不同种类的电荷,如 AgI 溶胶。

由于整个胶体系统呈电中性,所以若胶体粒子带某种电荷,则分散介质必定带相反电荷。在直流电作用下分散介质发生定向移动的现象称为电渗。

在临床生化检验中常利用电泳法分离血清蛋白作为诊断参考。

胶粒带电的原因主要有下面两种:

(1) 吸附。吸附是胶粒带电的主要原因。研究表明,胶粒中的胶核总是优先选择性地吸附分散介质中与其组成相似的离子。

(2) 胶核表面分子的解离。胶粒表面分子解离是胶粒带电的另一原因。

胶团是由胶粒和扩散层构成的,其中胶粒又是由胶核和吸附层组成的。

胶核是溶胶中分散相分子、原子或离子的聚集体,是胶粒或胶团的核心。胶核能选择吸附介质中的某种离子或表面分子解离而形成的带电离子(称为电势离子)。由于静电引力作用,电势离子又吸引了介质中部分与胶粒所带电性相反的离子(称为反离子)。电势离子与部分反离子紧密结合在一起构成了吸附层,另一部分反离子因扩散作用分布在吸附层外围,形成了与吸附层电性相反的扩散层,这种由吸附层和扩散层构成的电量相等、电性相反的两层结构称为扩散双电层。

扩散层以外的均匀溶液为胶团间液,它是电中性的。溶胶是指胶团和胶团间液构成的分散系。图 1-1 是制备 AgI 溶胶时, KI 过量所得的 AgI 负溶胶的胶团结构式和结构示意图,其中 $(\text{AgI})_m$ 为胶核, I^- 为电势离子, K^+ 为反离子(其中一部分被电势离子牢固吸引,另一部分组成扩散层)。

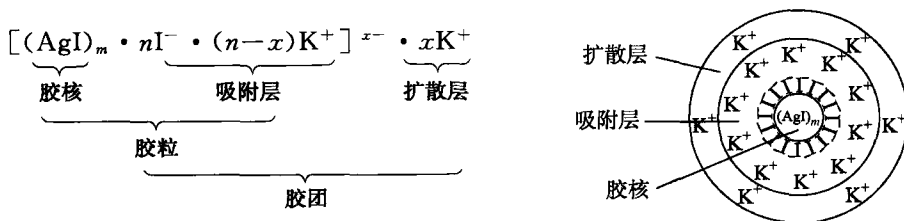
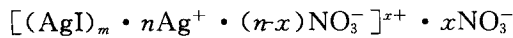


图 1-1 AgI 负溶胶胶团结构式和结构示意图

如果制备 AgI 溶胶时, AgNO_3 过量,则生成 AgI 正溶胶。胶团的结构式如下:



这里要说明的是,溶胶中胶核吸附的离子(电势离子和反离子)和扩散层中的反离子都是溶剂化的,所以扩散双电层也是溶剂化的。在直流电场作用下发生电动现象时,胶团就从吸附层与扩散层之间裂开,具有溶剂化吸附层的胶粒向与其电性相反的电极移动,而溶剂化的扩散层则向另一电极移动。

溶胶是热力学不稳定系统,具有自发聚结的趋势,应该很容易聚结而沉降。但事实上很多溶胶相当稳定,如法拉第制备的金溶胶几十年后才沉淀。溶胶相对稳定主要是由于布朗运动、溶剂化作用和胶粒的带电所致。

溶胶的稳定性是相对的,如果失去了稳定因素,胶粒就会相互聚结而沉降,这种现象称为聚沉。引起溶胶聚沉的因素很多,如加入电解质、溶胶的相互作用、加热、溶胶的温度和浓度以及异电溶胶之间的相互作用等,其中最主要的是加入电解质所引起的聚沉。

由许多原子组成的相对分子质量大于 10^4 的一类化合物称为大分子(也称高分子)化合物。大分子化合物的分子大小与胶粒大小相近,因此它的溶液表现出某些溶胶的性质,如扩散速度慢,分散质点不能通过半透膜等,研究大分子化合物的某些方法,也和研究溶胶的方法有相似之处。

大分子化合物与适当的溶剂接触时,吸收溶剂,本身体积胀大,最后溶解在溶剂中,形成均相体系,即为大分子化合物溶液,简称为大分子溶液(macromolecular solution)。虽然大分子溶液分散相粒子的大小与胶粒大小相似,某些性质与溶胶类似,如扩散速率慢、不能透过半透膜等,但其本质是真溶液,是均相的热力学体系,因此与溶胶的性质又有不同。大分子溶液也有电解质溶液和非电解质溶液之分。蛋白质、核酸的水溶液是大分子电解质溶液,而多糖的水溶液是大分子非电解质溶液。

大分子溶液比溶胶更稳定,这是它的一个重要特征。大分子电解质溶液稳定的原因是大分子离子带有相同的电荷和大分子离子高度溶剂化形成溶剂膜。大分子非电解质溶液主要由于长链上的基团高度溶剂化形成溶剂化膜,从而增大了稳定性。

大分子溶液虽然稳定性很高,但在其中加入某些有机溶剂,如甲醇、乙醇、丙酮,以及某些无机盐,如 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgSO_4 等,仍能引起大分子溶液的沉淀。这些有机溶剂或无机盐类具有高度的亲水性,能“争夺”水分子而破坏大分子化合物的水化层,从而降低其稳定性,使其沉淀。

加入无机盐使大分子溶液沉淀的作用称为盐析。盐析大分子溶液所需无机盐的最低浓度称为盐析浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。盐析浓度越大,说明该无机盐的盐析能力越低。

大分子溶液的盐析与溶胶的聚沉有以下几点区别:

- (1) 对电解质的敏感性不同。盐析所需电解质的浓度大而溶胶聚沉所需浓度小。
- (2) 盐析作用的大小与大分子溶液的 pH 以及大分子化合物的带电情况有关。
- (3) 可逆性不同。盐析具有可逆性,如盐析得到的蛋白质沉淀,可以重新溶解于水形成大分子溶液;而聚沉通常是不可逆的。
- (4) 在溶胶聚沉中反离子起主导作用,而在大分子溶液盐析中正、负离子都起作用,负离子尤为突出。

(5) 电解质对溶胶的聚沉能力与反离子价数具有明显的关系,而对大分子溶液的盐析能力虽与价数有关,但规律性并不明显。

将一定浓度的大分子溶液加入到溶胶中可以增加溶胶的稳定性,这种作用称为保护作用。

大分子溶液具有保护作用的原因,一般认为是由于大分子与溶胶的胶粒之间的相互作用使大分子在胶粒表面上发生吸附,因而增加了溶胶的稳定性。研究表明,不同的大分子溶液适用于保护不同的溶胶,而且大分子溶液要达到一定的浓度才能起到保护作用,如果大分子溶液的浓度不够,非但起不到保护作用,反而加速聚沉,这种作用称为敏化。

大分子物质的保护作用在生理过程中有着重要意义。微溶性的碳酸钙和磷酸钙等无机盐均以溶胶形式存在于血液中,由于血液中蛋白质对它们起了保护作用,使其表观溶解度大大提高却仍能稳定存在而不聚沉。当血液中蛋白质减少时,这些微溶性盐类便沉淀出来,形成肾脏、胆囊等器官中的结石。

大分子溶液(明胶、琼脂等)或某些溶胶(H_2SiO_3 溶胶、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶)在适当条件下形成外观均匀并具有一定形状的弹性半固体,这种半固体称为凝胶。凝胶是一种特殊的分散体系。它是由胶体粒子或线形大分子之间相互连接,形成立体网状结构,大量的溶剂分子被分隔在网状结构的空隙中而失去流动性所形成的。从外表看,它是处于固体和液体之间的一种中间状态,其性质介于固体和液体之间。其内部结构的强度往往很有限,容易被破坏。

形成凝胶的过程称为胶凝。胶凝过程就是网状结构形成和加固的过程。例如,硅酸溶胶在一定 pH 下可胶凝成硅酸凝胶;在热水中制备质量分数为 2%~3% 的动物胶溶液,冷却后也成为凝胶。凝胶的存在是极其普遍的,如日常生活中遇到的豆腐、果酱、粉皮、肉冻以及人体的肝脏、肾脏、肌肉、皮肤等无一不是凝胶。血液与蛋清的凝固、豆浆形成豆腐的过程都是胶凝。

三、例题解析

1. 下列各种商品溶液都是常用试剂,试计算它们的物质的量浓度和摩尔分数:

(1) 浓盐酸含 HCl 37%(质量分数,下同),密度 $1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(2) 浓硫酸含 H_2SO_4 98%,密度 $1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(3) 浓硝酸含 HNO_3 70%,密度 $1.42 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(4) 浓氨水含 NH_3 28%,密度 $0.90 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

$$\text{解 (1)} \quad c = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{1}{\rho}} = \frac{0.37}{36.5} \times 1.19 \times 1000 = 12.1 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \quad x = \frac{\frac{0.37}{36.5}}{\frac{0.37}{36.5} + \frac{0.63}{18}} = 0.22$$

$$(2) \quad c = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{1}{\rho}} = \frac{0.98}{98} \times 1.84 \times 1000 = 18.4 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \quad x = \frac{\frac{0.98}{98}}{\frac{0.98}{98} + \frac{0.02}{18}} = 0.90$$

$$(3) \quad c = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{1}{\rho}} = \frac{0.70}{63.01} \times 1.42 \times 1000 = 15.8 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \quad x = \frac{\frac{0.70}{63.01}}{\frac{0.70}{63.01} + \frac{0.30}{18}} = 0.40$$

$$(4) \quad c = \frac{\frac{m}{M}}{\frac{1}{\rho}} = \frac{0.28}{17} \times 0.90 \times 1000 = 14.8 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \quad x = \frac{\frac{0.28}{17}}{\frac{0.28}{17} + \frac{0.72}{18}} = 0.29$$

2. 现有 100.00 mL Na_2CrO_4 饱和溶液 119.40 g,将它蒸干后得固体 23.88 g,试计算:

(1) Na_2CrO_4 的溶解度。

(2) 溶质的质量分数。

(3) 溶质的物质的量浓度。

(4) Na_2CrO_4 的摩尔分数。

$$\text{解 (1)} \quad s = \frac{100 \times 23.88}{119.4 - 23.88} = 25 (\text{g}/100 \text{ g } \text{H}_2\text{O})$$

$$(2) \quad \text{溶质的质量分数} = \frac{23.88}{119.4} = 0.2000。$$

$$(3) \quad \text{溶质的物质的量浓度} = \frac{23.88}{162} \times \frac{1000}{100} = 1.47 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})。$$

$$(4) \quad \text{Na}_2\text{CrO}_4 \text{ 的摩尔分数} = \frac{\frac{23.88}{162}}{\frac{23.88}{162} + \frac{95.52}{18}} = 2.7\%。$$

3. 将 0.638 g 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 溶于 250 g 水中,测得该溶液的凝固点降低值为 0.079 K。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,试求尿素的相对分子质量。

$$\text{解} \quad \Delta T_f = K_f \times b_B = K_f \times \frac{m_B}{M_B \times m_A}$$