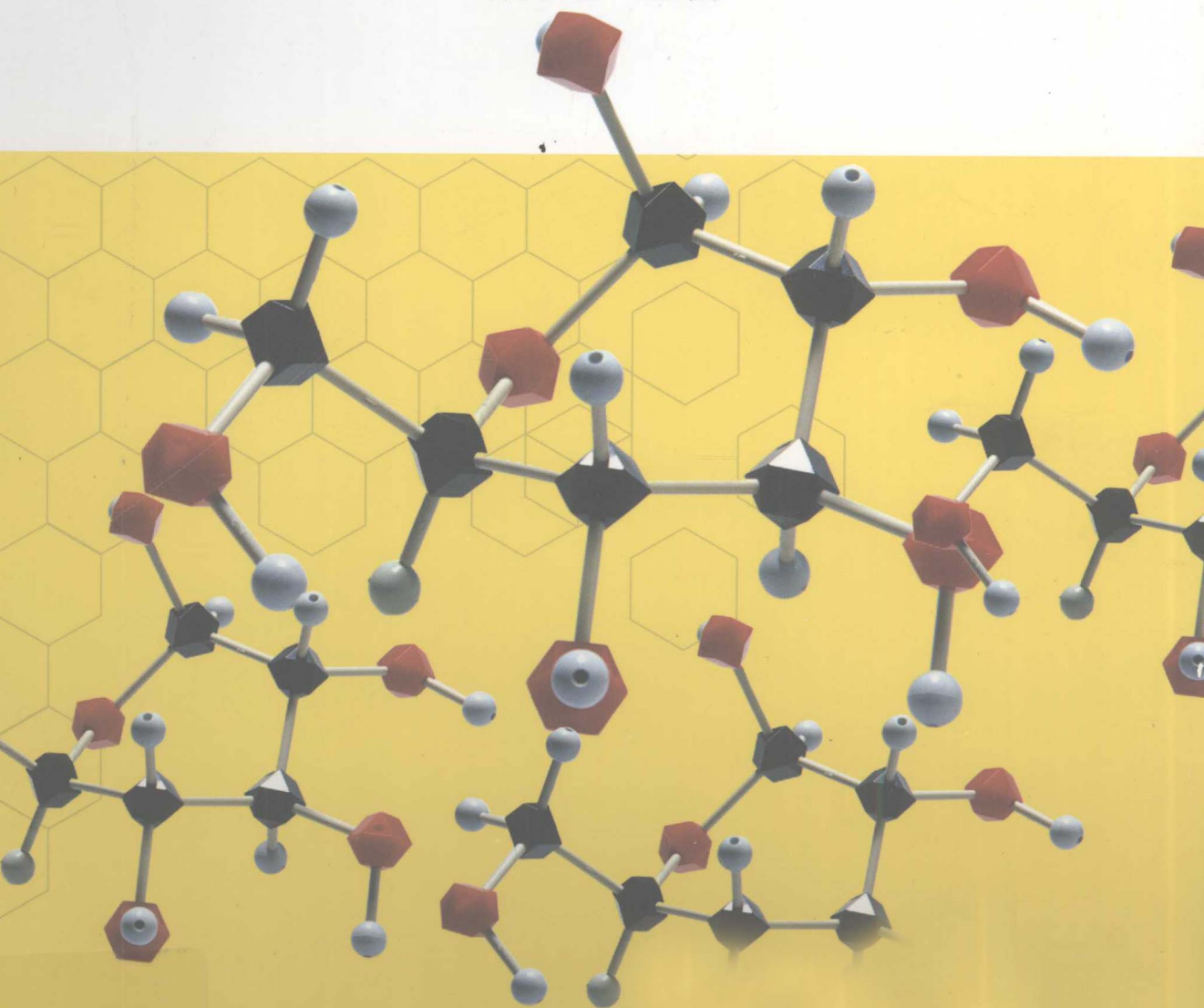


赣南师范学院国家级化学特色专业建设点资助项目
赣南师范学院教材建设基金资助项目
高等院校教学参考用书

无机化学 学习指导及习题解答

WUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO JI XITI JIEDA

胡乔生 主编



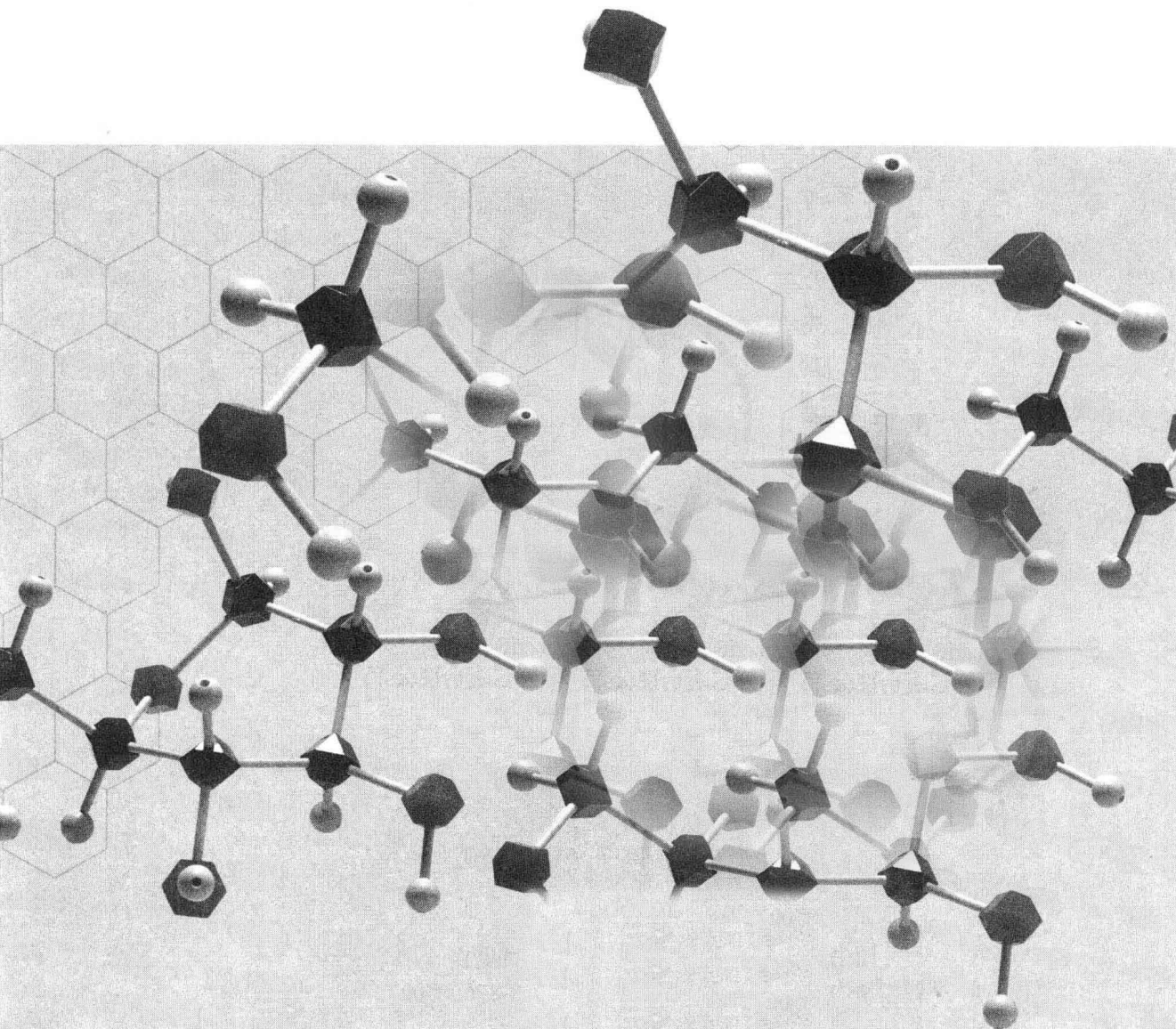
西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

赣南师范学院国家级化学特色专业建设点资助项目
赣南师范学院教材建设基金资助项目
高等院校教学参考用书

无机化学 学习指导及习题解答

WUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO JI XITI JIEDA

胡乔生 主编



西南交通大学出版社

SWJUP

[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

图书在版编目 (C I P) 数据

无机化学学习指导及习题解答 / 胡乔生主编. —成都:
西南交通大学出版社, 2010.7
ISBN 978-7-5643-0725-7

I. ①无… II. ①胡… III. ①无机化学—高等学校—
教学参考资料 IV. ①061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 121438 号

无机化学学习指导及习题解答

胡乔生 主编

责任编辑	牛 君
特邀编辑	陈慧清
封面设计	品诚文化
出版发行	西南交通大学出版社 (成都二环路北一段 111 号)
发行部电话	028-87600564 87600533
邮 编	610031
网 址	http://press.swjtu.edu.cn
印 刷	成都蓉军广告印务有限责任公司
成 品 尺 寸	185 mm × 260 mm
印 张	13.875
字 数	374 千字
版 次	2010 年 7 月第 1 版
印 次	2010 年 7 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-0725-7
定 价	28.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

《无机化学学习指导及习题解答》一书是根据化学类各专业“无机化学”教学的需要,由我院长期在教学第一线、有多年教学经验的教师编写而成,旨在给学生一把打开学习“无机化学”的钥匙。编写过程中我们侧重解题的思维、方法和技巧,对每章的重要原理、学生作业中常见的问题等作了简要的介绍和讨论,习题解答力求简明、有条理、清晰,语言富有启发性。

本书可作为高等院校化学相关专业“无机化学”课程习题课的教科书或教学参考书,也可供高校青年教师、化学工作者参考。

全书共有 17 章,各章主要分为六部分:目的要求,内容小结,学生作业常见问题分析,典型习题解析,测试题,参考答案。

具体参加各章编写工作的为:胡乔生(第 7、8 章),杨衍超(第 2、3、4、14 章),张世勇(第 1、5、13、15、16 章),罗序中(第 9、10、11 章),练萍(第 6 章),李媛艳(第 12 章),卢莹冰(第 17 章)。全书由胡乔生教授主编并审稿。

本书在编写过程中,得到西南交通大学出版社的大力支持,在此表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限,书中疏漏和不妥之处在所难免,希望同行专家和使用本书的教师、同学们批评指正。

编者

2010 年 1 月

目 录

第 1 章 气体和溶液	(1)
1-1 目的要求	(1)
1-2 内容小结	(1)
1-3 学生作业常见问题分析	(5)
1-4 典型习题解析	(7)
1-5 测试题	(9)
1-6 参考答案	(11)
第 2 章 化学热力学基础	(14)
2-1 目的要求	(14)
2-2 内容小结	(14)
2-3 学生作业常见问题分析	(16)
2-4 典型习题解析	(16)
2-5 测试题	(20)
2-6 参考答案	(23)
第 3 章 化学动力学基础	(26)
3-1 目的要求	(26)
3-2 内容小结	(26)
3-3 学生作业常见问题分析	(27)
3-4 典型习题解析	(28)
3-5 测试题	(32)
3-6 参考答案	(36)
第 4 章 化学平衡	(38)
4-1 目的要求	(38)
4-2 内容小结	(38)
4-3 学生作业常见问题分析	(39)
4-4 典型习题解析	(39)
4-5 测试题	(44)



4-6 参考答案	(48)
第5章 酸碱电离平衡	(51)
5-1 目的要求	(51)
5-2 内容小结	(51)
5-3 学生作业常见问题分析	(54)
5-4 典型习题解析	(61)
5-5 测试题	(65)
5-6 参考答案	(66)
第6章 沉淀-溶解平衡	(68)
6-1 目的要求	(68)
6-2 内容小结	(68)
6-3 学生作业常见问题分析	(68)
6-4 典型习题解析	(70)
6-5 测试题	(74)
6-6 参考答案	(76)
第7章 配位化合物	(78)
7-1 目的要求	(78)
7-2 内容小结	(78)
7-3 学生作业常见问题分析	(80)
7-4 典型习题解析	(82)
7-5 测试题	(88)
7-6 参考答案	(90)
第8章 氧化还原反应	(93)
8-1 目的要求	(93)
8-2 内容小结	(93)
8-3 学生作业常见问题分析	(98)
8-4 典型习题解析	(98)
8-5 测试题	(108)
8-6 参考答案	(110)
第9章 原子结构	(113)
9-1 目的要求	(113)
9-2 内容小结	(113)



9-3 学生作业常见问题分析	(113)
9-4 典型习题解析	(118)
9-5 测试题	(122)
9-6 参考答案	(124)
第10章 分子结构	(125)
10-1 目的要求	(125)
10-2 内容小结	(125)
10-3 常见问题分析	(125)
10-4 典型习题解析	(128)
10-5 测试题	(131)
10-6 参考答案	(132)
第11章 晶体结构	(135)
11-1 目的要求	(135)
11-2 内容小结	(135)
11-3 常见问题分析	(135)
11-4 典型习题解析	(137)
11-5 测试题	(140)
11-6 参考答案	(141)
第12章 s 区元素	(143)
12-1 目的要求	(143)
12-2 内容小结	(143)
12-3 学生作业常见问题分析	(145)
12-4 典型习题解析	(146)
12-5 测试题	(147)
12-6 参考答案	(150)
第13章 p 区元素(I)	(152)
13-1 目的要求	(152)
13-2 内容小结	(152)
13-3 学生作业常见问题分析	(156)
13-4 典型习题解析	(157)
13-5 测试题	(163)
13-6 参考答案	(165)



第 14 章 p 区元素(II)	(167)
14-1 目的要求	(167)
14-2 内容小结	(167)
14-3 学生作业常见问题分析	(173)
14-4 典型习题解析	(173)
14-5 测试题	(174)
14-6 参考答案	(176)
第 15 章 ds 区元素	(178)
15-1 目的要求	(178)
15-2 内容小结	(178)
15-3 学生作业常见问题分析	(181)
15-4 典型习题解析	(182)
15-5 测试题	(188)
15-6 参考答案	(190)
第 16 章 d 区元素	(193)
16-1 目的要求	(193)
16-2 内容小结	(193)
16-3 学生作业常见问题分析	(194)
16-4 典型习题解析	(196)
16-5 测试题	(198)
16-6 参考答案	(202)
第 17 章 f 区元素	(205)
17-1 目的要求	(205)
17-2 内容提要	(205)
17-3 学生作业常见问题分析	(209)
17-4 典型习题解析	(209)
17-5 测试题	(210)
17-6 参考答案	(213)

第1章 气体和溶液

1-1 目的要求

- ① 掌握理想气体状态方程、气体分压定律、气体扩散定律的应用与计算。
- ② 了解实际气体状态方程。
- ③ 熟悉溶液浓度表示方法及有关计算。
- ④ 掌握非电解质稀溶液的依数性及其应用和有关计算。
- ⑤ 了解胶体的结构、性质。

1-2 内容小结

一、气体

1. 气体状态方程

物质通常以气态、液态或固态的形式存在。在物质的三种聚集状态中,以气体的性质最为简单,固体次之,液体的性质最为复杂。气体的性质受温度和压力的影响特别大,尤其是气体的体积。气体具有扩散性和较大的可压缩性等特征,因此,一定量(n)的气体,在不同温度(T)、不同压力(p)下具有不同的体积(V)。 n 、 T 、 p 和 V 是决定气体状态的参数,我们可以建立 n 、 T 、 p 和 V 之间的关系。为了确定一个变量与另一个变量之间的关系,通常在实验中将其他变量固定,只涉及其中两个变量。例如,当气体的量与温度不变时,实验证明气体的体积与压力成反比,这就是玻义耳定律($pV = \text{常数}$)。又如气体的量及压力(或体积)不变时,实验证明气体的体积(或压力)与温度成正比。这就是查理定律与盖·吕萨克定律($V/T = \text{常数}$ 与 $p/T = \text{常数}$)。温度和压力不变时,气体的体积与气体的量成正比($V/n = \text{常数}$)。

从上述可知,气体的体积与气体的量和温度成正比,与压力成反比,若用 R 为比例常数,则

$$V = R \frac{nT}{p} \quad \text{或} \quad pV = nRT$$

此式就是理想气体状态方程。应注意在使用气体常数 R 时,要使其数值与压力、体积的单位相对应。理想气体是一种假设的气体,理想气体的基本假定:①忽略气体分子的自身体积,将分子看成是有质量的几何点(质点);②碰撞,包括分子与分子、分子与器壁之间的碰撞,是完全弹性碰撞——无动能损耗;③分子间作用力被忽略。

气体压力的产生。气体的压力是指气体分子对器壁的作用力,它是分子对器壁碰撞的结果。根据研究结果知道,在较低压力及较高温度下的真实气体,接近于理想气体的性质。因此,理想气体的状态方程可用于常温下的真实气体。

在实际应用时,气体状态方程还有下面两种表示形式:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad p = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M} = \frac{dRT}{M}$$

气体状态方程可以用来计算气态物质的分子量。

2. 气体分压定律

上面讨论的是纯气体,实际上我们常常接触到的气体可能是几种气体的混合物,如空气、合



成氨原料气等。气体状态方程也适用于混合气体及其中的任一组分。

在混合气体中,每一种气体单独占有整个混合气体的体积时所产生的压力,称为该气体的分压。假设混合气体中各组分气体都是理想气体,则一种气体的压力不因其他气体的存在与否而改变,那么,混合气体的总压力($p_{\text{总}}$)就应该等于各个气体的分压力(p_i)之和。这就是气体分压定律:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i = \sum p_i$$

气体分压定律还有另一种表达式:

对气体 i 来说,

$$p_i V = n_i RT$$

对混合气体来说,

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$$

两式相除得:

$$p_i / p_{\text{总}} = n_i / n_{\text{总}}$$

令 $n_i / n_{\text{总}} = x_i$, x_i 称为气体 i 的物质的量分数,与物质的量分数类似。对于混合气体,还可使用体积分数表示混合气体中各组分的相对含量。根据阿伏伽德罗定律,同温同压下,同体积的气体含有相同的分子数,因此物质的量的分数相当于体积分数,即 $x_i = V_i / V_{\text{总}}$ 。根据物质的量分数 x_i 与 $p_i / p_{\text{总}}$ 或 $V_i / V_{\text{总}}$ 的关系式,混合气体中某组分气体 i 的分压 $p_i = x_i p_{\text{总}}$ 。

3. 气体扩散定律

气体有扩散性,不同气体的扩散速度不同。1883年,英国化学家格雷厄姆进行一系列扩散实验后发现,密度小的气体的扩散速度总比密度大的气体快。同温同压下,气体扩散速度与其密度的平方根成反比。这就是气体扩散定律或叫格雷厄姆定律,用数学公式表示如下:

$$\frac{U_A}{U_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

式中, U_A 、 U_B 和 d_A 、 d_B 分别为气体 A 和气体 B 的扩散速度和密度。气体扩散定律还有另一种表达式(式中 M 为分子量):

$$\frac{U_A}{U_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

4. 实际气体状态方程

范德华气体状态方程式:

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

式中,参数 a 和 b 称为范德华常数,是与气体种类有关的特征常数。

二、溶液

溶液是指一种物质(溶质)以分子或离子的形式均匀分散到另一种物质(溶剂)中所得到的稳定体系。溶质在溶剂中的分散过程叫溶解。固体物质的溶解存在两个相反的过程:一方面是固体物质的溶解,另一方面是已溶解的物质又在固体表面上沉积直至达到平衡。此时的溶液就是该平衡条件下的饱和溶液。一般来说,温度升高溶解度增大,温度降低溶解度减小。

物质在溶解过程中有热效应,不是吸热就是放热。固体物质的溶解一般是吸热的。

1. 溶液的浓度

溶液的浓度是指一定量溶液(或溶剂)中含有溶质的量,常用下面几种表示法:

- ① 质量百分比浓度,简称百分浓度。用溶质的质量占全部溶液质量的百分比来表示溶液的浓度。
- ② 质量摩尔浓度(b)。用单位质量(以 kg 为单位)的溶剂中所含溶质的物质的量表示。
- ③ 物质的量浓度(c)。用单位体积(L)的溶液中所含溶质的物质的量表示。



④ 用单位体积的溶液中所含溶质的质量来表示溶液的浓度,单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 稀溶液的依数性

稀溶液一般指溶液中溶质分子数不超过溶液分子总数 2% 的溶液。稀溶液的性质可分为两类,一类是与溶质属性有关的性质,如溶液的颜色、导电性、密度和表面张力等;另一类是与溶质属性无关的性质,只取决于溶质的微粒数目与溶剂分子数的比值(或浓度)。这种只取决于溶液浓度而与溶质无关的一类性质,叫溶液的依数性。由于这类性质变化只适用于稀溶液,所以又叫稀溶液的通性,如溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压等。

(1) 溶液的蒸气压下降——拉乌尔定律。

在一定温度下,溶液的饱和蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压与溶剂摩尔分数之积。稀溶液的饱和蒸气压下降值与稀溶液的质量摩尔浓度成正比。

$$p = p_A^0 \cdot x_A, \Delta p = P_A^0 \cdot x_B, \Delta p = Kb$$

(2) 溶液的凝固点下降。

凝固点:液体凝结成固体(严格说是晶体)是在一定温度下进行的,这个温度称为该液体的凝固点。凝固点的实质是:在这个温度下,液体和固体的饱和蒸气压相等。即:若 $p_{\text{液}} = p_{\text{固}}$, 平衡;若 $p_{\text{固}} > p_{\text{液}}$, 则固体要熔化(溶解);若 $p_{\text{固}} < p_{\text{液}}$, 液体要凝固。

含有少量溶质的溶液凝固或熔化的温度低于纯溶剂的凝固温度。难挥发的非电解质稀溶液的凝固点下降与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的性质无关。 $\Delta T_f = K_f \cdot b$, 其中 K_f 叫做溶剂的摩尔凝固点下降常数。

(3) 溶液的沸点上升。

蒸发:表面气化现象;沸腾:表面和内部同时气化的现象;沸点:液体沸腾过程中的温度。只有当液体的饱和蒸气压和外界大气的压强相等时,液体的气化才能在表面和内部同时发生,这时的温度即是该液体的沸点。

含有非挥发性溶质的溶液其沸点总是高于纯溶剂的沸点,且沸点升高值与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的性质无关。 $\Delta T_b = K_b \cdot b$, 其中 K_b 叫做溶剂的摩尔沸点上升常数。利用溶液的沸点上升,可以测定溶质的分子量。

(4) 渗透压。

由液面高度差造成的静压,称为溶液的渗透压。它产生的根本原因是相变界面上可发生变化的分子数不同引起的。半透膜:只允许水分子自由通过而溶质分子不能通过的膜状物质。溶液的渗透压

$$\pi V = nRT \quad \text{或} \quad \pi = cRT$$

(5) 稀溶液的依数性。

稀溶液的某些性质主要取决于其中所含溶质粒子的数目,而与溶质本身的性质无关。

三、分散系(见表 1.1)

1. 分散系

一种或几种物质分散在另一种介质中所形成的体系称为分散体系。被分散的物质称为分散相,而连续介质称为分散介质。低分子溶液与高分子溶液为均相分散系,溶胶与粗分散系为多相分散系。



表 1.1 分散系的类型及特点

粒子大小	类型		分散相	性质	实例
< 1 nm	低分子分散系		原子、离子或小分子	均相, 稳定体系, 扩散快, 能透过滤纸、半透膜, 形成溶液	蔗糖, 氯化钠, 醋酸水溶液等
1 ~ 100 nm	胶体分散系	高分子	高聚物大分子	均相, 稳定体系, 扩散慢, 不能透过半透膜, 能透过滤纸	蛋白质, 核酸水溶液等
		溶胶	胶粒(原子或分子的聚集体)	多相, 不稳定体系, 扩散慢, 不能透过半透膜, 能透过滤纸	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 , 金溶胶等
> 100 nm	粗分散体系		粗粒子	多相, 不稳定体系, 不能透过滤纸和半透膜, 形成悬浊液、乳浊液	混浊泥水, 牛奶, 豆浆等

2. 胶体分散系

(1) 溶胶。溶胶的分散相粒子即胶体粒子, 是由许多分子或原子聚集而成的, 因此分散相与分散介质之间存在着相界面, 形成多相体系。

(2) 溶胶的制备。

(3) 溶胶的性质: 动力学性质——布朗运动, 光学性质——丁达尔现象, 电学性质——电泳。当光波投射到粒子上时, 如果粒子大于波长, 则光波以一定的角度从粒子表面反射出来; 如果粒子远小于光波的波长, 则光波绕过粒子前进不受阻碍; 当粒子的大小和光波波长接近或稍小时, 光波产生散射。溶胶粒子的大小在 1 ~ 100 nm, 与普通光波波长接近, 因此有一定强度的散射现象, 称为丁达尔 (Tyndall) 现象。即当一束强光投射到溶胶上, 在暗室或黑暗背景下, 从光束的垂直方向观察, 可以清楚地观察到一条光带, 这是胶体溶液的特点。胶体粒子在电场作用下向阳极或阴极移动的现象叫电泳。

(4) 胶粒带电的原因。

① 选择吸附——由于溶胶胶核通常是选择性地吸附某种离子, 而使其表面带有电荷。溶胶胶核总是选择吸附与其组成相类似的离子。

② 表面分子离解——胶体粒子与分散介质接触后, 表面上的分子与介质作用而离解, 某种离子将扩散到介质中去, 因此胶体粒子带有和扩散离子符号相反的电荷。

(5) 胶体结构(胶核、吸附层、扩散层)。有相反电荷的吸附层和扩散层电荷符号相反, 电量相等, 所以胶团是电中性的。

(6) 溶胶的稳定性和聚沉。

溶胶是高度分散的多相体系, 胶粒有自动聚集的趋势, 是不稳定体系。但在某种条件下, 溶胶可长期稳定存在, 主要原因是溶胶胶粒表面的双电层结构, 它使胶粒在碰撞时因排斥作用不致相互接触, 同时双电层有水化离子, 就好像胶粒外面包上一层水化膜或溶剂化膜, 这层膜也起到阻碍胶粒合并的作用。

凡是使溶胶的分散度降低, 分散相颗粒变大, 最后从介质中沉淀析出的现象叫聚沉。促使溶胶聚沉的因素有电解质、反电荷的胶体、温度等。往溶胶中加入电解质时, 其中带相反电荷离子的加入可与胶粒表面的离子发生电性中和, 促使胶粒周围的扩散层被“压缩”, 扩散层厚度迅速变薄, 当电解质的量达到一定程度后, 扩散层消失, 胶粒变成电中性, 同时水化膜也随之消失, 这样胶粒就能迅速凝集而聚沉。不同的电解质, 对溶胶的聚沉能力是不同的, 通常用聚沉值来衡量电解质对溶胶聚沉能力的大小。聚沉值是指一定量的溶胶, 在一定时间内完全聚沉所需电解质的最低浓度



($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。聚沉值越小,表示聚沉能力越大。可以使溶胶聚沉的电解质的有效部分是与胶粒带有相反电荷的离子,这些离子称为反离子。反离子的价数越高,聚沉能力也越大。一般来说,一价反离子的聚沉值在 25 ~ 150,二价的在 0.5 ~ 2,三价的在 0.01 ~ 0.1。

带有相反电荷的不同溶胶,可以相互聚沉。例如,将带有正电荷的氢氧化铁溶胶和带负电荷的硫化砷溶胶混合,可以相互聚沉。

3. 高分子溶液

高分子溶液的特征——单相体系,分散相易溶剂化,不带电荷,溶解过程可逆,可盐析。

高分子溶液的保护作用和酶化作用——在溶胶中加入大分子物质可以使溶胶的稳定性增加,这种现象称为高分子溶液的保护作用。如在溶胶中加入少量高分子溶液,会降低其稳定性,甚至引起聚沉,这种现象称为酶化作用。

1-3 学生作业常见问题分析

一、气体

例 1:有关气体的几个概念。

(1) 混合气体与组分气体。

由两种或两种以上的气体混合在一起组成的体系,称为混合气体。组成混合气体的每种气体,都称为该混合气体的组分气体。

(2) 总体积与分压。

混合气体所占有的体积称为总体积,用 $V_{\text{总}}$ 表示。当某组分气体单独存在,且占有总体积的部分时,其具有的压强称为该组分气体的分压,用 p_i 表示,且有关系式:

$$p_i V_{\text{总}} = n_i RT$$

(3) 体积分数。

$V_i/V_{\text{总}}$ 称为该组分气体的体积分数。

(4) 分压定律——分压与总压的关系。

混合气体的总压等于各组分气体的分压之和,此定律为道尔顿分压定律。理想气体混合时,由于分子间无相互作用,故在容器中碰撞器壁产生压力时,与独立存在时是相同的,即在混合气体中,组分气体是各自独立的,这是分压定律的实质。

(5) 组分气体的分压等于总压与该组分气体的物质的量分数之积。

二、溶液的配制

例 2:用多少克 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 能配制成 50.0 g 含 10% Na_2CO_3 的溶液?

解: $50.0 \times 10\% = 5(\text{g})$

[解析]按上面方法配出的溶液,浓度达不到 10%。原因是对质量百分比浓度概念理解不清楚。

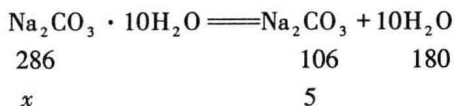
$$\text{质量百分比浓度} = \frac{\text{溶质的质量}}{\text{溶剂的质量} + \text{溶质的质量}}$$

此处溶质的质量是不包含结晶水的量。虽然溶解的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 是固体,但形成溶液后,结晶水就变成溶剂水了,所以计算溶质的量时一定要减去结晶水的量,需用的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 量比 5 g 要大得多。相应的,所用的溶剂水的量应减去结晶水的量。这与不含结晶水溶质的配制是不同的。

[正确解法]

① 先计算出 50.0 g 10% 溶液中含 Na_2CO_3 溶质多少克,然后再换算出含有结晶水的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 是多少克。





② $286 : 106 = x : 5$

$x = 13.5(\text{g})$

关键是溶质的量中不包含结晶水,结晶水是溶剂水的一部分。

例3:计算配制 $c[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] = 2.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液 450 mL 需要 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 多少克?

解: $2.25 / 1000 \times 450 = 1.0125(\text{mol})$

$1.0125 \times 164 = 166(\text{g})$

[分析]物质的量浓度,是物质的量除以溶液的体积,表示为 $c = n/V$ 。在配置这种浓度时,注意基本单元是何种微粒(如原子、分子、离子或它们的何种特定组合)。本题的基本单元是 $[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 的特定组合,所以计算时每升溶液中含 $[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 应该是 2.25 mol,而不是每升溶液中含 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2.25 mol。

[正确解法]

① 计算出 450 mL 溶液中含多少摩尔 $[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 。

$450 \times 2.25 / 1000 = 1.0125(\text{mol})$

② 再计算 1.0125 mol $[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 是多少克。

$1.0125 \times 164 / 2 = 83(\text{g})$

关键是弄清本题的基本单元是 $[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 的特定组合。

三、稀溶液的依数性

例4:在 1000 g 水中溶解 3 g KI 的溶液,将其冷却产生 500 g 冰时,凝固点下降为多少? 设水的摩尔凝固点下降常数是 $1.82 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解:先求出 KI 溶液的质量摩尔浓度,再计算凝固点的下降值。

$3 \times \frac{1}{166} = 0.018(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

$\Delta T_f = K_f \cdot b = 1.82 \times 0.018 = 0.03276(\text{K})$

[分析]溶液中的依数性只决定于溶质的微粒数(微粒的浓度),而与溶质的属性无关。本题的溶质是电解质,它不同于非电解质,须按电离后的浓度计算。冷却产生 500 g 冰后,溶液的浓度增大,此时的凝固点下降要更大些。

[正确的解法]

先计算出产生 500 g 冰后溶液中的 K^+ 和 I^- 的浓度,再计算凝固点的下降值。

$2 \times \frac{3}{1000 - 500} \times \frac{1}{166} = 0.072(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

$\Delta T_f = K_f \cdot b = 1.82 \times 0.072 = 0.131(\text{K})$

关键是:① 抓住溶液的依数性只决定于溶质的微粒数目;② 注意电解质和非电解质是不同的。



1-4 典型习题解析

例1:当混合气体为一定量时(气体间无反应),试回答下列问题:

- ① 恒压下,温度变化时各组分的体积分数是否变化。
- ② 恒温下,压力变化时各组分的分压是否变化。
- ③ 恒温下,体积变化时各组分的物质的量分数是否变化。

[分析]因气体的量没有发生变化,可根据气体定律分析。

解:① 恒压下,温度变化,根据 $pV = nRT$,得

$$V = nRT/p$$

各个组分的分体积和混合气体的总体积都要发生变化,则

$$\frac{V_{\text{分}}}{V_{\text{总}}} = \frac{n_{\text{分}}}{n_{\text{总}}}$$

所以,体积分数不发生变化。

② 恒温下,压力变化时,根据 $p_x V = nRT$ 得

$$V = nRT/p_x$$

所以,体积也发生变化,那么

$$p_{\text{分}} = n_{\text{分}} RT/V$$

所以,各组分气体分压要发生变化。

③ 不管条件怎样变化,只要混合气体的量一定,则各组分的物质的量分数是不变的。

例2:铜有两种同位素,用质谱仪测定它们的原子质量分别为 62.929 8 u 和 64.929 8 u,在自然界的丰度分别为 69.09% 和 30.91%,试计算铜的相对原子质量。

[分析]根据丰度可以计算出铜的平均原子质量,再根据原子量定义,求出相对原子质量。

解:铜的平均原子质量 = $(62.929 8 \text{ u} \times 69.09 + 64.929 8 \text{ u} \times 30.91\%) = 63.58 \text{ u}$

铜的相对原子质量

$$A_r(\text{Cu}) = \text{铜的平均原子质量} / (^{12}\text{C 的原子质量}/12) = 63.58 \text{ u} / (12 \text{ u}/12) = 63.58$$

例3:在 298 K 时,将压力为 $3.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的 N_2 0.2 L 和压力为 $4.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的 O_2 0.3 L 移入 0.3 L 的真空容器中。试问混合气体中各组分气体的分压力、分体积和总压力是多少?

解:因 n 一定,则 $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$\text{N}_2 \text{ 的分压 } p(\text{N}_2) = \frac{0.2}{0.3} \times 3.33 \times 10^4 = 2.22 \times 10^4 (\text{Pa})$$

$$\text{O}_2 \text{ 的分压 } p(\text{O}_2) = \frac{0.3}{0.3} \times 4.67 \times 10^4 = 4.67 \times 10^4 (\text{Pa})$$

$$\begin{aligned} \text{混合气体总压 } p &= p(\text{N}_2) + p(\text{O}_2) \\ &= 2.22 \times 10^4 + 4.67 \times 10^4 = 6.89 \times 10^4 (\text{Pa}) \end{aligned}$$

$$\text{N}_2 \text{ 的分体积 } V(\text{N}_2) = \frac{22}{68} \frac{200}{900} \times 0.3 = 0.097 (\text{L})$$

$$\text{O}_2 \text{ 的分体积 } V(\text{O}_2) = \frac{46}{68} \frac{700}{900} \times 0.3 = 0.203 (\text{L})$$

例4:水分子的结构特点是什么?为什么它有一些特殊的物理性质?

[分析]物质的多数物理性质是由该物质的许多分子或原子聚集在一起表现出来的,不是单个分子或原子的性质。所以物理性质与分子或原子的结构和聚集方式有关。由于水分子聚集成水的方式特殊,所以它的物理性质有些特殊。



解:根据近代结构理论的研究和 X 射线分析的证实,水分子是角型分子。O—H 键的极性很大,两个 O—H 键之间的夹角是 104.5° ,它是不对称结构,是极性很强的分子。在水分子中, H 原子与电负性大的 O 原子以共价键结合后,易与另一个水分子的 O 原子形成氢键,即水分子与水分子之间的缔合。由于水中有许多水分子是缔合的,所以造成了水的一系列反常的物理性质,如比热容大,沸点、熔点高,黏度大等。

例 5:10.0 mL NaCl 饱和溶液的质量为 12.003 g,将其蒸干后得 3.173 g NaCl,试计算:
① NaCl 的溶解度。② 溶液的质量分数。③ 溶液物质的量的浓度。④ 溶液的质量摩尔浓度。
⑤ 盐的物质的量分数。⑥ 水的物质的量分数。

解:12.003 g 饱和 NaCl 溶液,溶质 3.173 g,溶剂 8.83 g。

$$\text{① 溶解度} = \frac{3.173 \times 100}{8.83} = 36(\text{g})$$

$$\text{② 质量分数} = \frac{3.173}{12.003} \times 100\% = 26.4(\%)$$

$$\text{③ 物质的量浓度} = \frac{3.173/58.5}{10 \times 10^{-3}} = 5.4(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{④ 质量摩尔浓度} = \frac{36/58.5}{0.1} = 6.15(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\text{⑤ 盐的物质的量分数} = \frac{36/58.5}{36/58.5 + 100/18} = 0.1$$

$$\text{⑥ 水的物质的量分数为 } 0.9。$$

例 6:下面水溶液中,凝固点最低的是哪个?

- ① 100 g 水中溶解 12 g 蔗糖;② 100 g 水中溶解 2 g 尿素;③ 100 g 水中溶解 3 g 食盐;
④ 200 g 水中溶解 6 g KI。

[分析]凝固点最低的也是溶液凝固点下降最多的。稀溶液中凝固点下降的多少只决定于溶液浓度的大小,浓度大的凝固点下降的多,相反凝固点下降的少。所以,关键是对比几种溶液的浓度,并注意电解质的电解情况。

解:计算出各溶液中粒子的浓度并进行比较。

$$\text{① } 12 \times 1000 \times 1 / (100 \times 342) = 0.35(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\text{② } 20 \times 1000 \times 1 / (100 \times 60) = 0.33(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\text{③ } 3 \times 1000 \times 1 \times 2 / (100 \times 58.5) = 1.03(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\text{④ } 6 \times 1000 \times 1 \times 2 / (200 \times 166) = 0.36(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

所以,③的凝固点最低。

例 7:人的血液的渗透压在 37°C 时约为 7 个大气压,为配制相同温度下和此渗透压相同的食盐溶液 1000 mL,需要 NaCl 多少克?

[分析]渗透压也是溶液的依数性,取决于溶质的微粒数,电解质应考虑电离后溶液的浓度。

解:设所需食盐为 x 克,由于食盐全电离,1 mol 食盐有 2 mol 微粒。代入渗透压公式计算:

$$\pi = nRT = x \times 2 \times R \times 310/58.5$$

$$x = 8.1(\text{g})$$

例 8:设海水是 3.5% (质量) 的 NaCl 溶液。计算:① 此盐水开始结冰时的温度($\alpha = 0.8$, α 是电离度);② 当 60% 的水结成冰块后,剩余溶液的冰点是多少? ($\alpha = 0.7$, $K_f = 1.82^\circ\text{C}$)。

[分析]溶液的依数性决定于溶质的微粒数,对于电解质,由于不是 100% 的电离,所以既要考虑未电离的部分又要考虑电离的部分。



解:① 此盐水 $a=0.8$ 时浓度为:

$$\left(\frac{3.5}{58.5} - \frac{3.5}{58.5} \times 0.8 + \frac{3.5}{58.5} \times 0.8 \times 2 \right) / (100 - 3.5) = 0.0011 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

此盐水凝固点下降为:

$$\Delta T_f = K_f \cdot b = 1.82 \times 0.0011 = 0.002 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

结冰时, $T = 0^\circ\text{C} - 0.002^\circ\text{C} = -0.002^\circ\text{C}$ 。

② 当 60% 的水结冰时剩余溶液的浓度为:

$$\left(\frac{3.5}{58.5} - \frac{3.5}{58.5} \times 0.7 + \frac{3.5}{58.5} \times 0.7 \times 2 \right) \times \frac{100}{40} / \left(100 - 3.5 \times \frac{100}{40} \right) = 0.0055 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

此盐水凝固点下降为:

$$\Delta T_f = K_f \cdot b = 1.82 \times 0.0055 = 0.01 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

结冰时, $T = 0^\circ\text{C} - 0.01^\circ\text{C} = -0.01^\circ\text{C}$

本题关键是搞清楚质量与百分比浓度和质量摩尔浓度的换算,对于溶液依数性决定的溶质微粒数,既要考虑电解质电离的部分又要考虑电解质未电离的部分。

1-5 测试题

一、单选题

1. 某气体 AB, 在高温下建立下列平衡: $\text{AB(g)} \rightleftharpoons \text{A(g)} + \text{B(g)}$ 。若把 1.00 mol 此气体在 $T = 300 \text{ K}$, $p = 101 \text{ kPa}$ 下放在某密闭容器中, 加热到 600 K 时, 有 25.0% 解离。此时体系的内部压力(kPa)为()。

- A. 253 B. 101 C. 50.5 D. 126

2. 一敞口烧瓶在 7°C 时盛满某种气体, 欲使 $1/3$ 的气体逸出烧瓶, 需加热到()。

- A. 100°C B. 693°C C. 420°C D. 147°C

3. 实际气体和理想气体更接近的条件是()。

- A. 高温高压 B. 低温高压 C. 高温低压 D. 低温低压

4. A, B 两种气体在容器中混合, 容器体积为 V , 在温度 T 下测得压力为 p , V_A, V_B 分别为两气体的分体积, p_A, p_B 为两气体的分压, 下列算式中不正确的是()。

- A. $pV_A = n_A RT$ B. $p_A V_A = n_A RT$
C. $p_A V = n_A RT$ D. $p_A (V_A + V_B) = n_A RT$

5. 某容器中加入相同物质的量的 NO 和 Cl_2 , 在一定温度下发生反应: $\text{NO(g)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NOCl(g)}$ 。平衡时, 各物种分压的结论错误的是()。

- A. $p(\text{NO}) = p(\text{Cl}_2)$ B. $p(\text{NO}) = p(\text{NOCl})$
C. $p(\text{NO}) < p(\text{Cl}_2)$ D. $p(\text{NO}) > p(\text{NOCl})$

二、判断题(判断下列各项叙述是否正确, 对的在括号里打“√”, 错的打“×”)

- 与理想气体相比, 真实气体的相互作用力偏小。()
- 总压 100 kPa 的某气含 A 与 B 两种气体, A 的摩尔分数为 0.20, 则 B 的分压为 80 kPa。()
- 理想气体状态方程仅在足够低的压力和较高的温度下才适合于真实气体。()
- 理想气体的假想情况之一是认定气体分子本身的体积很小。()
- 理想气体混合物中, 某组分的体积分数等于其物质的量分数。()

三、填空题

- 将 N_2 和 H_2 按 1:3 的体积比装入一密闭容器中, 在 400°C 和 10 MPa 下达到平衡时, NH_3 的

