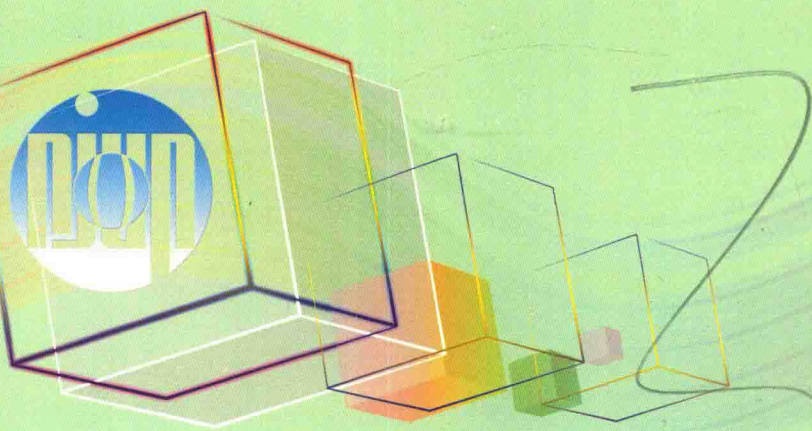


高等院校化学化工教学改革规划教材


无机及分析化学

学习指导

主 编 朱小红



- 知识要点总结
- 配套习题答案
- 典型例题精讲
- 同步习题自测
- 增值考研服务

 南京大学出版社

高等院校化学化工教学改革规划教材

无机及分析化学

学习指导

主 编 朱小红

副主编 胡耀娟 吴正颖

许冬冬 姜 琴



图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学学习指导 / 朱小红主编. — 南京 :
南京大学出版社, 2018. 8

ISBN 978 - 7 - 305 - 20385 - 5

I. ①无… II. ①朱… III. ①无机化学—高等学校—
教学参考资料 ②分析化学—高等学校—教学参考资料
IV. ①O61 ②O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 135171 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093

出版人 金鑫荣

书 名 无机及分析化学学习指导

主 编 朱小红

责任编辑 戴 松 蔡文彬 编辑热线 025 - 83686531

照 排 南京理工大学资产经营有限公司

印 刷 南京鸿图印务有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 16.5 字数 400 千

版 次 2018 年 8 月第 1 版 2018 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978 - 7 - 305 - 20385 - 5

定 价 42.00 元

网 址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信号: njupress

销售咨询热线: (025)83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

“无机及分析化学”是为现实课程结构和教学内容整合、优化而设置的一门课程。近年来,为适应各层次的教学需要而相继出版了多个版本的“无机及分析化学”教材,但是有关课程学习指导方面的书籍还为数不多。为配合许兴友、杜江燕主编,南京大学出版社出版的《无机及分析化学》教材,适应新形势下的教学要求,满足学生的学习需求,使学生能更有效地掌握知识要点,提高学习效果,特编写了这本《无机及分析化学学习指导》。

本书内容主要为各章节要点、练习题、自测习题及答案。各章的内容提要、例题解析、习题解答和练习题,主要解决学生抓不住重点的问题,巩固和掌握无机及分析化学基本原理和基本知识,并通过练习题检验学习效果,提高解题能力。自测习题力求题目典型,覆盖面广,是本科生复习迎考和考研的好参考。

本书层次分明,内容精炼,通用性强,适用面广,既可与许兴友、杜江燕主编的《无机及分析化学》配套,也可与其他同类教材配合使用,可供理工农医类各专业本科生和教师使用。

参加本书编写工作的人员有淮阴工学院的朱小红,南京晓庄学院的胡耀娟,苏州科技大学的吴正颖,南京师范大学的许冬冬和淮海工学院的姜琴等。由于编者水平所限,时间仓促,难免存在错误、疏漏及不妥之处,请各位读者不吝赐教指正。

编者

2018年6月

目 录

第一章 物质的聚集状态	1
内容提要	1
例题解析	6
习题解答	10
练习题	15
第二章 化学反应的一般原理	19
内容提要	19
例题解析	27
习题解答	33
练习题	43
第三章 定量分析基础	49
内容提要	49
例题解析	54
习题解答	60
练习题	66
第四章 酸碱平衡与酸碱滴定法	69
内容提要	69
例题解析	77
习题解答	87
练习题	96
第五章 沉淀溶解平衡与沉淀滴定法	101
内容提要	101
例题解析	102
习题解答	106
练习题	111
第六章 氧化还原反应和氧化还原滴定法	114
内容提要	114
例题解析	117
习题解答	124
练习题	135
第七章 物质结构基础	138
内容提要	138

例题解析·····	142
习题解答·····	146
练习题·····	154
第八章 配位化合物和配位滴定法 ·····	158
内容提要·····	158
例题解析·····	160
习题解答·····	166
练习题·····	172
第九章 仪器分析法选介 ·····	177
内容提要·····	177
例题解析·····	185
习题解答·····	189
练习题·····	192
第十章 重要元素及其化合物 ·····	194
内容提要·····	194
例题解析·····	208
习题解答·····	209
练习题·····	209
第十一章 常见离子的定性分析 ·····	212
内容提要·····	212
例题解析·····	215
习题解答·····	215
练习题·····	217
第十二章 化学中常见的分离方法 ·····	218
内容提要·····	218
例题解析·····	221
习题解答·····	222
练习题·····	225
自测试题一·····	227
自测试题二·····	230
自测试题三·····	234
自测试题四·····	238
自测试题五·····	241
参考答案 ·····	245

第一章 物质的聚集状态

内容提要

本章重点：物质的量及其单位的使用、溶液浓度的表示方法、稀溶液的依数性、胶团的结构及溶胶的光学性质、动力学性质和电学性质。

一、分散系

粗分散系、分子分散系和胶体分散系的划分依据及分散度概念

(1) 粗分散系

机械分散的产物,其分散粒子直径大于 100 nm。在粗分散系中,分散质粒子与分散剂之间存在明显的相界面,所以粗分散系是多“相”体系。

(2) 分子分散系

分散质粒子直径小于 1 nm 的分散系称为分子分散系。在此分散系中,分散质分散程度达到了分子或离子状态,所以称为“真溶液”,简称溶液。

(3) 胶体分散系

分散质粒子直径在 1~100 nm 之间的分散系称为胶体分散系。胶体分散系的分散质粒子是多个分子的聚集体,但比粗分散系粒子要小得多,所以胶体分散系也为多“相”体系,通常称为溶胶。

二、气体

1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT,$$

其中 $R = 8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

理想气体状态方程还可表示为另外一些形式:

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT.$$

2. 道尔顿分压定律

在相同温度下,混合气体中某组分气体单独占有混合气体的容积时所产生的压强称为该组分气体的分压强,即

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \frac{nRT}{V}。$$

理想气体状态方程不仅适用于某一纯净气体,也适用于混合气体中某一组分气体,同时也适用于混合气体。实际上,只有理想气体才严格遵守道尔顿分压定律,实际气体只有在压强较低、温度较高时才近似遵守此定律。

三、溶液浓度的表示方法

在无机及分析化学中常用的溶液浓度的表示方法有:物质的量浓度、质量摩尔浓度、物质的量分数浓度等。

(1) 物质的量浓度

根据 SI 的定义,若体积为 V 的溶液中含有溶质 B 的物质的量为 n_B ,则该溶液的物质的量浓度 c_B 为

$$c_B = \frac{n_B}{V}。$$

其 SI 单位为 mol/m^3 ,常用单位为 mol/dm^3 或 mol/L 。物质的量浓度与溶液的体积有关,受温度和压强的影响而变化。

若溶液中溶质 B 的质量为 m_B ,溶质 B 的摩尔质量为 M_B 时,则上式可写为

$$c_B = \frac{m_B}{M_B V}。$$

在计算时,应注意运算式中各物理量单位的统一。

(2) 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A ,称为该溶液的质量摩尔浓度,常用 b_B 表示,其数学表达式为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}。$$

其 SI 单位为 mol/kg 。质量摩尔浓度与体积无关,故不受温度变化的影响,常用于科学研究。

(3) 物质的量分数浓度

溶质的物质的量占溶液总的物质的量的分数称为该溶液的物质的量分数浓度。该浓度不受温度变化的影响,常用于溶液的物理性质或溶质与溶剂之间物质的量的关系研究。

设某溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成,溶质与溶剂的物质的量分别为 n_B 和 n_A ,溶液总的物质的量为 $n_B + n_A$,则溶液的物质的量分数浓度为

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}。$$

四、稀溶液的通性

(1) 溶液蒸气压下降——拉乌尔(Raoult)定律

在一定温度下,难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶解在溶剂中的溶质的摩尔分数成正比,而与溶质的本性无关。其数学表达式为

$$\Delta p = x_B \cdot p^*$$

式中 $x_B = n_B / (n_A + n_B)$;

n_B ——溶质 B 的物质的量;

n_A ——溶剂 A 的物质的量;

p^* ——纯溶剂的蒸气压。

上式也可以表示为

$$p = x_A \cdot p^*$$

即难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压与溶剂的物质的量分数浓度成正比。

对于稀溶液而言, $n_A \gg n_B$, 即 $n_A + n_B \approx n_A$, 故可得

$$\Delta p = \frac{n_B}{n_A} \cdot p^*$$

由于 $n_A = m_A / M_A$, 代入上式得

$$\Delta p = p^* - p = K \cdot b_B$$

式中 $K = M_A p^*$, 称为蒸气压下降常数。对于水溶液, 它等于 1 mol/kg 的水溶液的蒸气压的下降值, 一般由实验测定。

由上式可知, 拉乌尔定律又可表述为: 在一定温度下, 难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

(2) 溶液的沸点升高

难挥发非电解质稀溶液的沸点上升 ΔT_b 与溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比, 而与溶质的本性无关。

$$\Delta T_b = K_b \cdot b_B$$

式中 K_b 称为溶液的沸点上升常数, 其单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。一般 K_b 值由实验测定。溶剂不同, K_b 不同。

(3) 溶液的凝固点降低

难挥发非电解质稀溶液的凝固点下降 ΔT_f 与溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比, 而与溶质的本性无关。

$$\Delta T_f = K_f \cdot b_B$$

式中 K_f 称为溶液的凝固点下降常数, 其单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。一般 K_f 值由实验测定。溶剂不同, K_f 不同。

(4) 溶液的渗透压

难挥发非电解质稀溶液的渗透压与绝对温度和溶液的物质浓度成正比, 而与溶质

的本性无关。

$$\pi = c_B \cdot R \cdot T。$$

式中 π ——溶液的渗透压,单位是 kPa;

c_B ——溶液的物质的量浓度,单位是 mol/L;

R ——摩尔气体常数,其值为 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$;

T ——绝对温度,单位是 K。

对于很稀的水溶液,溶液的物质的量浓度 c_B 近似地等于质量摩尔浓度 b_B ,所以渗透压公式也可写为

$$\pi = b_B \cdot R \cdot T。$$

五、胶体溶液

1. 溶胶的性质

a. 光学性质:丁达尔(Tyndall)现象:用一束强光射入胶体溶液,在透过垂直方向的光线中看到一条光柱的现象(胶体粒子的光散射)。

b. 动力学性质:布朗(Brown)运动:胶体粒子做无规则的运动(由于溶剂分子的无规则的运动造成)。

c. 电学性质:

电泳:在外加电场的作用下,带电胶核向相反电极移动的现象。

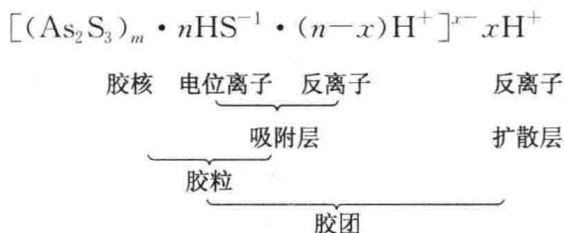
电渗:在外加电场的作用下,介质(溶剂)移动的现象。

这些性质都是由于胶体粒子具有扩散双电层结构所引起的。

2. 胶团结构和电动电位

(1) 胶团的结构

胶体具有扩散双电层结构。如硫化亚砷胶体的胶团结构式



其中溶液中的 H_2S 发生电离: $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HS}^{-} + \text{H}^{+}$

(2) 溶胶的热力学电位 φ 与电动电位 ϵ

胶体颗粒固相表面上的全部电位离子与液相中总的反离子之间存在电位差,这种电位称为热力学电位,又称为 φ 电位。溶胶吸附层与扩散层之间带有相反的电荷,当胶粒在介质中受外界电场作用而运动时,在吸附层与扩散层液体内部产生一个电位差,称为电动电位,又称为 ϵ 电位。

φ 电位与 ϵ 电位的主要区别:

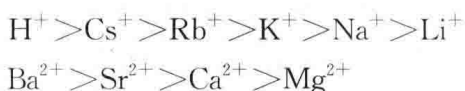
a. 由于电位是发生电动现象时,吸附层与扩散层液体内部的电位,而吸附层中吸附了一部分反离子,它们抵消了一部分电荷,所以 ϵ 电位比 φ 电位小。

b. φ 电位的大小决定于电位离子在溶液中的浓度,只要被吸附的电位离子浓度不变,电位就不变。 ϵ 电位除与电位离子在溶液中的浓度有关外,还随着溶液中其他离子浓度的变化而变化,外加电解质可以使电位降低。

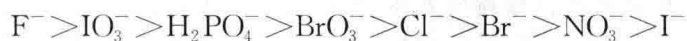
3. 溶胶的聚沉

a. 电解质对溶胶的聚沉:电解质对溶胶的聚沉作用主要是异号电荷的作用。离子的价数越高、水化半径越小,聚沉能力越大。同价离子的聚沉能力很接近,但也有差异,并有一定的规律。

b. 感胶离子序:正离子对负溶胶的聚沉能力顺序为



负一价阴离子对正溶胶的聚沉能力顺序为



c. 聚沉值:聚沉值是使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度($m \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。聚沉值愈大,表示该电解质的聚沉能力愈小,聚沉值与聚沉能力互成倒数关系。

d. 相互聚沉现象:将带相反电荷的溶胶按一定比例混合,使两种溶胶的电荷相互抵消,则可发生相互聚沉作用。

六、高分子溶液与乳浊液

1. 高分子溶液的性质

将高分子化合物溶于适当的溶剂中,即可形成高分子化合物溶液,简称高分子溶液。

高分子溶液是真溶液。由于它的分子量很大,所以其扩散速度慢、不能透过半透膜、有丁达尔效应等。故高分子溶液也叫作亲液溶胶。它具有溶液和溶胶的双重性质。

在加入大量电解质而使高分子化合物溶液聚沉,使高分子化合物析出的作用,称为盐析作用。

若在溶胶里加入适量的高分子化合物溶液就能使胶粒由憎液表面变成亲液表面,提高溶胶对电解质作用的稳定性,这种作用称为高分子溶液对溶胶的保护作用。

在适当的条件下,高分子化合物溶液和某些溶胶能失去流动性,整个体系变成一种具有弹性的半固体状态的物质,这个过程称为胶凝作用,所形成的产物称为凝胶。

2. 凝胶的性质

a. 触变作用:在外加某种机械力的作用下,如振动、搅拌等,便可等温可逆地转变为有较大流动性的溶胶,静置后又重新交联成网络结构,成为凝胶。此种操作可重复多次,并且溶胶或凝胶的性质均没有变化,这种现象称为触变作用。

b. 溶胀作用:指凝胶在液体或蒸气中吸收这些液体或蒸气时,使自身重量、体积增加的作用。溶胀作用是弹性凝胶所特有的性质。

c. 离浆作用: 离浆作用是凝胶在基本上不改变外形的情况下, 分离出其中所包含的一部分液体的现象。

d. 吸附作用: 一般说非弹性凝胶的干胶都具有多孔性的毛细管结构, 因而比表面较大, 从而表现出较强的吸附能力。

3. 乳状液的性质

乳状液是一种多相分散体系, 它是一种液体以极小的液滴形式分散在另一相与其不相混溶的液体中所构成的。被分散液滴的直径约在 100~500 nm 之间, 属粗分散系。乳状液是热力学不稳定的多相体系。

乳状液可分水包油和油包水两种类型。水包油型可用油/水或 o/w 表示, 油是分散相, 水是连续相。油包水型可用水/油或 w/o 表示, 水是分散相, 油是连续相。

本章难点: 物质的量及其导出量的使用规则, 即在使用此类物理量时要求指明所指物质的基本单元, 尤其是当所指物质的基本单元发生变化时, 此类物理量的变化; 稀溶液的依数性计算过程中不同物理量单位的换算; 胶团的结构式的写法和溶胶双电层结构的理解。

例题解析

例 1 计算在 293 K 时, 密度为 1.84 g/mL, 质量百分比浓度为 98.3% 的硫酸溶液的浓度: (1) $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 的值; (2) $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 的值。

分析: 根据硫酸溶液的密度和质量百分比浓度, 先计算出一定质量的硫酸溶液的体积和 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 及 $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$, 再依据物质的量浓度定义分别计算出 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 。

解: (1) 求 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$

根据质量百分比浓度的定义可知, 100 g 溶液的体积为

$$V = \frac{m}{\rho} = 100 \text{ g} / (1.84 \text{ g/mL} \times 1000 \text{ L/mL}) = 0.0543 \text{ L};$$

含 98.3% H_2SO_4 的溶液的物质的量为

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 98.3 \text{ g} / 98.1 \text{ g/mol} = 1.00 \text{ mol}.$$

根据物质的量浓度的定义, 得

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = 1.00 \text{ mol} / 0.0543 \text{ L} = 18.4 \text{ mol/L}.$$

(2) 求 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$

以 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 为基本单元的硫酸溶液的物质的量为

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} = 98.3 \text{ g} / 49.1 \text{ g/mol} = 2.00 \text{ mol}$$

根据物质的量浓度定义可得

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)}{V} = 2.00 \text{ mol} / 0.0543 \text{ L} = 36.9 \text{ mol/L}.$$

题后点睛:通过该例可以看出,同一物系,物质的基本单元选择不同,则该物系的物质的量浓度大小也不同,它们之间的换算关系式为

$$c(aB) = \frac{1}{a}c(B).$$

上式中 a 为系数,可以为整数,也可以为分数;该关系来源于该物系物质的量,有如下关系:

$$n(aB) = \frac{1}{a}n(B).$$

通过该例的解法,我们还可以得出某一溶液的物质的量浓度与质量百分比浓度的换算关系式为

$$c_B = \frac{\rho \cdot a\% \cdot 1000}{M_B} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

上式中, ρ 为溶液的密度; $a\%$ 为溶液的质量百分比浓度。

例 2 30.00 mL NaCl 饱和溶液重 36.009 g, 将其蒸干后得 NaCl 9.519 g, 求该溶液的: (1) 物质的量浓度; (2) 质量摩尔浓度; (3) 物质的量分数浓度。

分析: 这是一个已知溶液中溶质和溶剂的质量与溶液总体积, 计算溶液不同浓度的典型例题, 只要知道溶质和溶剂的摩尔质量, 则可计算出溶质和溶剂的物质的量, 根据公式可计算出不同的浓度。

解: 已知 $m(\text{NaCl}) = 9.519 \text{ g}$, $M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g/mol}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g/mol}$, $V = 30.00 \text{ mL}$, 则 30.00 mL 溶液中水的质量为

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 36.009 \text{ g} - 9.519 \text{ g} = 26.49 \text{ g}.$$

(1) 求物质的量浓度

根据 $c_B = \frac{m_B}{M_B V}$ 可得

$$\begin{aligned} c(\text{NaCl}) &= \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V} = 9.519 \text{ g} \times 1000 \text{ mL/L} / (58.44 \text{ g/mol} \times 30.00 \text{ mL}) \\ &= 5.429 \text{ mol/L}. \end{aligned}$$

(2) 求质量摩尔浓度

根据 $b_B = n_B / m_A$ 可得

$$b(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{9.519 \times 1\,000}{58.44 \times 26.49} = 6.149 \text{ mol/kg}。$$

(3) 求物质的量分数浓度

根据 $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ 可得

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{9.519/58.44}{9.519/58.44 + 26.49/18.02} = 0.099\,76。$$

题后点睛: 该题考查的是对溶液不同浓度定义的理解掌握情况, 只要对溶液不同浓度的定义有正确的理解, 则不难计算出相应的浓度。

例 3 20 °C 时葡萄糖(分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 摩尔质量为 180 g/mol) 15.0 g, 溶解于 200 g 水中, 试计算溶液的蒸气压、沸点、凝固点和渗透压(20 °C 时水的蒸气压为 2 333.14 Pa, H_2O 的沸点上升常数为 $0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2O 凝固点下降常数为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

分析: 溶液的蒸气压可直接通过相应的公式进行计算; 该溶液的沸点、凝固点的计算, 则应先计算出该溶液的质量摩尔浓度, 并通过相关公式计算出沸点的升高值、凝固点的降低值, 再与纯水的沸点和凝固点的温度相结合, 得到该溶液的沸点、凝固点; 溶液渗透压的计算, 则应通过稀溶液物质的量浓度与质量摩尔浓度之间的近似相等关系, 用渗透压公式进行计算。

解: (1) 计算溶液的蒸气压

根据公式 $p = x_A \cdot p^*$ 可得

$$p = p^* \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{2\,333.14 \times 200/18.02}{200/18.02 + 15.0/180} = 2\,315.78 \text{ Pa}。$$

也可先计算出该溶液蒸气压的降低值, 再与纯水的蒸气压相比较, 得到溶液的蒸气压值。如:

$$\Delta p = M_A p^* \cdot \frac{n_B}{m_A} = 2\,333.14 \text{ Pa} \times \frac{18.02}{1\,000} \times \frac{15.0/180}{200/1\,000} = 17.52 \text{ Pa}，$$

$$p = p^* - \Delta p = 2\,333.14 \text{ Pa} - 17.52 \text{ Pa} = 2\,315.62 \text{ Pa}。$$

(2) 计算溶液的沸点

根据公式 $\Delta T_b = K_b \cdot b_B$ 可得

$$\Delta T_b = 0.512 \times \frac{15.0/180}{200/1\,000} = 0.213 \text{ K}。$$

所以溶液的沸点为

$$T_b = 373.15 \text{ K} + 0.213 \text{ K} = 373.36 \text{ K}，$$

即该溶液的沸点为 100.21 °C。

(3) 计算溶液的凝固点

根据公式可 $\Delta T_f = K_f \cdot b_f$ 得

$$\Delta T_f = 1.86 \times \frac{15.0/180}{200/1000} = 0.775 \text{ K},$$

所以溶液的凝固点为

$$T_f = 273.15 \text{ K} - 0.775 \text{ K} = 272.3 \text{ K},$$

即该溶液的凝固点为 -0.78°C 。

(4) 计算溶液的渗透压

根据公式 $\pi = b_B \cdot R \cdot T$ 可得

$$\pi = \frac{15.0/180}{200/1000} \times 8.314 \times 293 = 1014.84 \text{ kPa}.$$

题后点睛:这是一类典型的稀溶液依数性的计算问题,由于难挥发非电解质稀溶液的依数性之间有联系,其联系的桥梁是溶液的质量摩尔浓度,只要计算出该溶液的质量摩尔浓度,则可依据相关公式分别计算出溶液的蒸气压的下降值、沸点的升高值、凝固点的降低值和渗透压,再与纯水的有关数据相结合,求出该溶液的有关数据。在这里要特别注意,当把渗透压公式中的物质的量浓度替换为质量摩尔浓度时,假设溶液是很稀的,且溶液的密度等于 1.00 g/cm^3 。

例 4 在 298 g 水中溶解 25.0 g 某有机物,该溶液在 -3.0°C 结冰。求该有机物的摩尔质量。

分析:该水溶液凝固点的降低是由于有机物的溶解所引起的,凝固点的降低值与该溶液的质量摩尔浓度有关,通过质量摩尔浓度与溶质的摩尔质量的关系,根据凝固点的降低值公式,可求出该有机物的摩尔质量。

解:根据公式 $\Delta T_f = K_f \cdot b_B$ 可得

$$3.0 = 1.86 \times \frac{25.0/M}{298/1000},$$

解得 $M = 52 \text{ g/mol}$ 。

题后点睛:这是利用凝固点降低来测定有机物质分子量的典型例题,在实际应用中,只要有机物能溶解于水或其他溶剂中,并不发生副反应,都可通过溶液凝固点的降低值来测定其分子量。

例 5 用 0.01 mol/L 的 KI 和 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液等体积混合制备 AgI 溶胶,写出胶团的结构式。问:氯化钙、硫酸钠对此溶胶的聚沉值何者大?

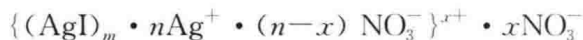
分析:此类题应先判断出两个反应物谁过量,再确定胶粒吸附哪种离子作为电位离子,从而得出胶粒的带电性,并写出胶团的结构式。判断电解质对溶胶的聚沉值的大小,则应根据与胶粒带相反电荷的电解质离子的价数判断,一般价数越高,聚沉能力越强。对于价数相同的离子,则应根据感胶离子序来判断。

解:由于 AgNO_3 过量,所以 AgNO_3 和 KI 反应的产物 AgI 优先吸附溶液中过量 Ag^+ ,

反应式如下:



AgI 胶团的结构式为



由于 AgI 胶粒带正电,所以电解质负离子对 AgI 胶粒的聚沉能力较强,由于 SO_4^{2-} 的电荷比 Cl^- 的电荷多,所以 SO_4^{2-} 的聚沉能力比 Cl^- 强,因而硫酸钠的聚沉值比氯化钙小,或氯化钙的聚沉值比硫酸钠大。

题后点睛:这是一类典型的判断胶粒带电性并由此写出胶团结构式的习题。应先根据题目给出的条件,判断出何者反应物过量,然后确定电位离子与反离子的类型,由此可写出胶团的结构式。电解质的聚沉能力决定于与胶粒带相反电荷的离子。

例 6 在三支试管中各加入 20.0 mL 的溶胶用以测定聚沉值。要使该溶胶聚沉:第一支试管中最少加入 $4.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液 0.53 mL;第二支试管中最少加入 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液 1.25 mL;第三支试管中最少加入 $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_3PO_4 溶液 0.74 mL。试计算三种电解质的聚沉值,说明溶胶带何种电荷,并指出三种电解质聚沉能力的顺序。

分析:先计算出每种电解质对该溶胶的聚沉值,根据三种电解质的聚沉值的大小,判断溶胶所带的电荷,再根据聚沉值与聚沉能力的倒数关系,排列出三种电解质的聚沉能力顺序。

$$\text{解: KCl 的聚沉值为 } \frac{4.00 \times 0.53 / 1000}{(20.0 + 0.53) / 1000} \times 1000 = 103.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 的聚沉值为 } \frac{0.0500 \times 1.25 / 1000}{(20.0 + 1.25) / 1000} \times 1000 = 2.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ 的聚沉值为 } \frac{0.033 \times 0.74 / 1000}{(20.0 + 0.74) / 1000} \times 1000 = 1.18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

由三种电解质的聚沉值大小可知,电解质负离子对该溶胶起主要聚沉作用,所以该溶胶带正电荷。对该溶胶而言,三种电解质的聚沉能力由大到小的顺序为 $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$ 。

题后点睛:这是通过计算电解质对溶胶的聚沉值来判断溶胶带电的典型例题。根据与溶胶带相反电荷的电解质离子对溶胶的聚沉起主要作用的原理,可以确定出溶胶所带电荷。根据聚沉值与聚沉能力的倒数关系,很容易排列出聚沉能力的大小顺序。

习题解答

1. 在 0°C 和 100 kPa 下,某气体的密度是 $1.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试求它在 85.0 kPa 和 25°C 时的密度。

$$\text{解: 因为 } pV = nRT, \text{ 则 } \frac{pV}{T} = nR.$$

$$\text{因为 } \rho = \frac{m}{V}, \text{ 则 } V = \frac{m}{\rho}. \text{ 所以 } \frac{pm}{T\rho} = nR.$$

$$\text{因为 } p_1\rho_2 T_2 = p_2\rho_1 T_1,$$

$$\text{所以 } \rho_2 = \frac{p_2 \rho_1 T_1}{p_1 T_2} = \frac{85.0 \text{ kPa} \times 1.96 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{100 \text{ kPa} \times 298.15 \text{ K}} = 1.53 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. 在一个 250 mL 的容器中装入一未知气体至压强为 101.3 kPa, 此气体试样的质量为 0.164 g, 实验温度为 25°C, 求该气体的相对分子质量。

$$\text{解: 因为 } pV = nRT, M = \frac{m}{n},$$

$$\text{所以 } M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.164 \text{ g} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{101.3 \text{ kPa} \times 0.25 \text{ L}} = 16.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. 407°C 时, 2.96 g 的氯化汞在 1.00 L 的真空容器中蒸发, 压强为 60 kPa, 求氯化汞的摩尔质量和化学式。

$$\text{解: 因为 } pV = nRT, M = \frac{m}{n},$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } M &= \frac{mRT}{pV} = \frac{2.96 \text{ g} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 407) \text{ K}}{60 \text{ kPa} \times 1.00 \text{ L}} \\ &= 279.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

所以化学式为 HgCl_2 。

4. 将 0°C 和 98.0 kPa 下的 2.00 mL N_2 和 60°C、53.0 kPa 下的 50.0 mL O_2 , 在 0°C 混合于一个 50.0 mL 容器中。问: 此混合物的总压强是多少?

$$\text{解: 因为 } \text{N}_2: p_1 V_1 = p_2 V_2, 98 \text{ kPa} \times 2 \text{ mL} = 50.0 \text{ mL} \times p_2, p_2 = 3.92 \text{ kPa};$$

$$\text{O}_2: \frac{p_3}{p_4} = \frac{T_3}{T_4}, p_4 = \frac{p_3 \cdot T_4}{T_3} = \frac{53.0 \text{ kPa} \times 273.15 \text{ K}}{333.15 \text{ K}} = 43.45 \text{ kPa},$$

$$\text{所以 } p = p_2 + p_4 = (3.92 + 43.45) \text{ kPa} = 47.37 \text{ kPa}.$$

5. 有一气体, 在 35°C、101.325 kPa 的水面上收集, 体积为 500 mL。如果在相同条件下将它压缩成 250 mL, 干燥气体的最后分压是多少?

$$\text{解: 因为 } p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

$$\text{所以 } p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{101.325 \text{ kPa} \times 500 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 202.65 \text{ kPa}.$$

$$\text{对于 } 35^\circ\text{C}, p_{\text{水}} = 5.63 \text{ kPa}, p'_{\text{水}} = \frac{5.63 \text{ kPa} \times 500 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 11.26 \text{ kPa},$$

$$\text{所以 } p = p_2 - p'_{\text{水}} = (202.65 - 11.26) \text{ kPa} = 191.39 \text{ kPa}.$$

6. 在 30°C 和 102 kPa 压强下, 用 47.0 g 铝和过量的稀硫酸反应可以得到多少升干燥的氢气? 如果上述氢气是在相同条件下的水面上收集的, 它的体积是多少?

$$\text{解: 因为 } n(\text{Al}) = \frac{47}{27} \text{ mol} = 1.74 \text{ mol}, n(\text{Al}) = \frac{2}{3} n(\text{H}_2),$$

$$\text{所以 } n(\text{H}_2) = 1.74 \times \frac{3}{2} \text{ mol} = 2.61 \text{ mol},$$

$$\text{所以 } V_{\text{干燥H}_2} = \frac{nRT}{p} = \frac{2.61 \times 8.314 \times 303.15}{102} \text{ L} = 64.49 \text{ L}.$$

30°C 时, 水的饱和蒸气压为 4.24 kPa, 则水面收集时, H_2 的分压为 $(102 - 4.24) \text{ kPa}$ 。

$$V_{\text{水面H}_2} = \frac{nRT}{p'} = \frac{2.61 \times 8.314 \times 303.15}{102 - 4.24} \text{ L} = 67.29 \text{ L}.$$