

21 世纪高等医药院校药学辅导教材

无机化学 学习与解题指南

陆家政 刘云军 梅文杰 主编



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习与解题指南/陆家政 刘云军 梅文杰 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2008年2月

ISBN 978-7-5609-4229-2

I. 无… II. ①陆… ②刘… ③梅… III. 无机化学-高等学校-教学参考资料
IV. O61

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第151919号

无机化学学习与解题指南

陆家政 刘云军 梅文杰 主编

策划编辑:胡章成

责任编辑:熊彦

责任校对:张梁

封面设计:潘群

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录排:武汉佳年华科技有限公司

印刷:湖北恒泰印务有限公司

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:13.5

字数:270 000

版次:2008年2月第1版

印次:2008年2月第1次印刷

定价:20.00元

ISBN 978-7-5609-4229-2/O·425

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

前 言

无机化学是医药学及其他相关专业大学生的一门化学必修基础课,它对培养相关专业人才的综合能力和构筑其整体知识结构具有重要的作用。无机化学是研究所有元素及其化合物(碳的大部分化合物除外)的组成、结构、性质、制备和鉴别的学科。本课程主要介绍化学反应的基本原理,物质结构的基础理论,元素及其无机化合物的组成、结构、性质及其在周期系中的变化规律,化合物的典型制备方法以及现代无机化学的特点、新发展及新的研究方法等。

为帮助学生更好地学习这门课程,提高学习效率,根据本科教学“加强基础、注重素质、整体优化”的原则,我们和首都医科大学组织部分长期工作在教学第一线的骨干教师,本着“少而精,理论联系实际,着重加强基础理论和基本技能”的教学原则,共同编写了这本《无机化学学习与解题指南》。

本书共十三章:第一章 溶液,第二章 化学反应速率,第三章 化学热力学基础,第四章 化学平衡,第五章 酸碱平衡,第六章 沉淀-溶解平衡,第七章 氧化还原反应,第八章 原子结构基础,第九章 分子结构基础,第十章 配位化合物,第十一章 非金属元素,第十二章 金属元素,第十三章 过渡元素。最后附五套复习自测题,并给出配套的参考答案,方便学生复习。

本书是一本有特色的基础化学教学参考书,可作为高等院校化学、药学、医学及检验等相关专业学生的学习参考书。

在编写过程中,尽管付出了艰辛的努力,但由于编者的水平有限和时间仓促,书中难免有缺点和错误,敬请读者批评指正。

编 者

2007年12月

目 录

第一章 溶液	(1)
基本要求	(1)
知识要点	(1)
习题解答	(4)
第二章 化学反应速率	(12)
基本要求	(12)
知识要点	(12)
习题解答	(15)
第三章 化学热力学基础	(25)
基本要求	(25)
知识要点	(25)
习题解答	(29)
第四章 化学平衡	(37)
基本要求	(37)
知识要点	(37)
习题解答	(39)
第五章 酸碱平衡	(52)
基本要求	(52)
知识要点	(52)
习题解答	(55)
第六章 沉淀-溶解平衡	(67)
基本要求	(67)
知识要点	(67)
习题解答	(69)
第七章 氧化还原反应	(78)
基本要求	(78)
知识要点	(78)
习题解答	(79)
第八章 原子结构基础	(96)
基本要求	(96)
知识要点	(96)

习题解答	(98)
第九章 分子结构基础	(106)
基本要求	(106)
知识要点	(106)
习题解答	(111)
第十章 配位化合物	(124)
基本要求	(124)
知识要点	(124)
习题解答	(125)
第十一章 非金属元素	(144)
基本要求	(144)
知识要点	(144)
习题解答	(148)
第十二章 金属元素	(161)
基本要求	(161)
知识要点	(161)
习题解答	(163)
第十三章 过渡元素	(169)
基本要求	(169)
知识要点	(169)
习题解答	(174)
附录 复习自测题及参考答案	(185)
复习自测题(一)	(185)
复习自测题(二)	(188)
复习自测题(三)	(191)
复习自测题(四)	(194)
复习自测题(五)	(197)
复习自测题(一)参考答案	(200)
复习自测题(二)参考答案	(202)
复习自测题(三)参考答案	(204)
复习自测题(四)参考答案	(206)
复习自测题(五)参考答案	(208)

第一章 溶 液

基 本 要 求

掌握

- (1) 溶液浓度的表示方法。
- (2) 难挥发非电解质稀溶液的依数性。

熟悉

依数性的应用。

了解

- (1) 电解质在水溶液中的存在状态。
- (2) 强电解质溶液理论。

知 识 要 点

一、溶液浓度的若干表示方法

1. 质量分数(mass fraction)(ω_B)

定义:物质 B 的质量 m_B 与溶液的质量 m 之比。

数学表达式: $\omega_B = m_B/m$

单位:无量纲量

2. 摩尔分数(mole fraction)(x_B)

定义:物质 B 的物质的量 n_B 与混合物的物质的量 $\sum_i n_i$ 之比。

数学表达式: $x_B = n_B / \sum_i n_i$

单位:无量纲量

3. 质量摩尔浓度(molality)(b_B)

定义:溶质 B 的物质的量 n_B 与溶剂的质量 m_A 之比。

数学表达式: $b_B = n_B/m_A$

单位: $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

4. 质量浓度(mass concentration)(ρ_B)

定义:溶质 B 的质量 m_B 与溶液的体积 V 之比。

数学表达式: $\rho_B = m_B/V$

单位: $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

5. 物质的量浓度(amount-of-substance concentration)(c_B)

定义:溶质 B 的物质的量 n_B 与混合物的体积 V 之比。

数学表达式: $c_B = n_B/V$

单位: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

二、稀溶液依数性的概念及相关计算

难挥发非电解质稀溶液的某些性质与溶液中的溶质的浓度有关,而与溶质的本性无关。这些性质包括溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低以及溶液均具有渗透压,通常把这些性质称为稀溶液的依数性。

1. 溶液的蒸气压下降

蒸气压(vapor pressure):在一定温度下,当液体的蒸发速率与蒸气的凝结速率相等时,气、液两相达到平衡,此时蒸气所具有的压力称为该温度下该溶剂的饱和蒸气压,简称蒸气压。

溶液的蒸气压下降(vapor pressure lowering):在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压 p 总是低于相应纯溶剂的蒸气压 p° ,其蒸气压下降 Δp 与溶质的摩尔分数 x_B 成正比,而与溶质的本性无关。这一规律称为拉乌尔定律,其表达式为

$$\Delta p = p^\circ - p = x_B p^\circ$$

或

$$\Delta p = p^\circ - p \approx K b_B$$

式中: b_B 为溶液的质量摩尔浓度; K 为比例常数。

2. 溶液的沸点升高

沸点(boiling point):液体的蒸气压与外界压力相等时的温度。

溶液的沸点升高(boiling point elevation):含有难挥发性溶质的溶液其沸点 T_b 总是高于相应纯溶剂的沸点 T_b° 。难挥发性的非电解质稀溶液的沸点升高值 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。其表达式为

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ = K_b b_B$$

式中: K_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数,只与溶剂的本性有关。

3. 溶液的凝固点降低

凝固点(freezing point):物质的固态蒸气压与其液态蒸气压相等时的温度。

溶液的凝固点降低(freezing point depression):难挥发性非电解质溶液的凝固点 T_f 总是比相应纯溶剂的凝固点 T_f° 低。其凝固点下降值 ΔT_f 与溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比,而与溶质的性质无关。其表达式为

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f = K_f b_B$$

式中: K_f 为溶剂的摩尔凝固点降低常数,只与溶剂的本性有关。

4. 溶液的渗透压

半透膜(semi-permeable membrane):可以允许溶剂分子(如水分子)自由通过而不允许溶质分子通过的膜状物质。

渗透压(osmotic pressure):为了阻止渗透的进行,即保持膜两侧液面相平,而在膜内溶液一侧所施加的额外压力称为渗透压。

产生渗透现象的条件:①存在半透膜;②半透膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等(或浓度不相等)。

渗透方向: 溶剂分子由纯溶剂向溶液渗透, 或是溶剂分子由稀溶液向浓溶液渗透。

溶液渗透压与浓度和温度的关系(van't Hoff 定律): 非电解质稀溶液的渗透压与温度、浓度的关系, 同理想气体方程相似。即

$$\Pi = cRT = \frac{n}{V}RT$$

式中: Π 为溶液的渗透压, 单位 kPa; V 为溶液的体积, 单位 L; c 为物质的量浓度, 单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; n 为溶质的物质的量, 单位 mol; T 为绝对温度, 单位 K; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

5. 渗透压在医学上的意义

渗透浓度(osmolality): 渗透活性物质的物质的量除以溶液的体积, 符号为 c_{os} , 单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

等渗、低渗和高渗溶液: 医学上以血浆的渗透浓度为标准确定。渗透浓度在 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液为等渗溶液; 渗透浓度 $c_{os} < 280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液为低渗溶液; 渗透浓度 $c_{os} > 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液为高渗溶液。

6. 依数性的本质是溶液蒸气压降低

溶液的沸点升高、凝固点降低以及溶液均具有渗透压等性质都与溶液的蒸气压下降有关, 因此稀溶液依数性的本质是溶液蒸气压降低。

三、电解质在水溶液中的存在状态

(1) 强电解质: 在水溶液中能完全解离成离子的化合物。

(2) 弱电解质: 在水溶液中只能部分解离成离子的化合物。

弱电解质解离程度的大小可用解离度 α 表示为

$$\alpha = \frac{\text{已解离的分子数}}{\text{原有分子总数}} \times 100\%$$

四、强电解质溶液理论

1. 活度及活度系数

电解质溶液中实际可起作用的离子浓度称为有效浓度, 也称活度。溶液中第 i 种离子的活度 a 与实际浓度 c 的关系为

$$a_i = \gamma_i c_i$$

式中: γ_i 为活度系数。

2. 离子强度

电解质溶液中, 离子之间的相互作用与离子的浓度及电荷数有关, 可用离子强度 I 表示。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2$$

式中: b_i 及 z_i 分别为溶液中第 i 种离子的质量摩尔浓度及该离子的电荷数, 离子强度的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。近似计算时, 可用物质的量浓度 c_i 代替 b_i 。

离子强度反映了离子间作用力的强弱, I 值越大, 离子间的作用力也越大, 活度系数就越小。

对于离子强度小于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的稀溶液, γ_i 与离子强度 I 的关系可用德拜-休克尔极限定律表示为

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (A=0.509)$$

对于离子强度较高的溶液, 德拜-休克尔方程可修正为

$$\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (A=0.509)$$

习题解答

1. 计算下列几种常用试剂的物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和摩尔分数:

(1) 质量分数为 37%, 密度 ρ 为 $1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的浓盐酸;

(2) 质量分数为 28%, 密度 ρ 为 $0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的浓氨水。

解 (1) 盐酸的摩尔质量为 $36.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该浓盐酸的物质的量浓度为

$$\begin{aligned} c(\text{HCl}) &= \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{溶液})} = \frac{m(\text{溶液})w(\text{HCl})/M(\text{HCl})}{m(\text{溶液})/\rho} = \frac{w(\text{HCl})\rho}{M(\text{HCl})} \\ &= \frac{37\% \times 1.19 \times 1\,000}{36.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

设溶液的总质量为 100 g, 则溶液中 HCl 的质量为 37 g, H_2O 的质量为 63 g。所以该浓盐酸的摩尔分数为

$$x(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{n(\text{HCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{37/36.5}{37/36.5 + 63/18} = 0.22$$

(2) 该氨水的物质的量浓度和摩尔分数分别为(氨水溶液中溶质为 NH_3)

$$c(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{V(\text{溶液})} = \frac{w(\text{NH}_3)\rho}{M(\text{NH}_3)} = \frac{28\% \times 0.90 \times 1\,000}{17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$x(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_3) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{28/17}{28/17 + (100 - 28)/18} = 0.29$$

2. 烟草的有害成分尼古丁的实验式为 $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$, 今有 0.60 g 尼古丁溶于 12.0 g 水中, 所得溶液在 101.3 kPa 下的沸点是 373.16 K, 求尼古丁的分子式。

解 根据 $\Delta T_b = K_b b_B$

$$\text{得出 } b_B = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{373.16 - 373.00}{0.52} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.31 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

设尼古丁的摩尔质量为 M_B , 则

$$b_B = \frac{0.60/M_B}{12.0/1\,000} = 0.31 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

所以 $M_B = \frac{0.60 \times 1\,000}{12.0 \times 0.31} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 161.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

尼古丁的实验式为 C_5H_7N , 其摩尔质量为 $81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以, 尼古丁的分子式为 $C_{10}H_{14}N_2$ 。

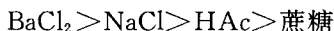
3. 现有 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 萘的苯溶液, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 尿素的水溶液, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氯化钙的水溶液, 它们的凝固点是否相同? 请说明原因。

解 根据式 $\Delta T_f = K_f b_B$, $T_f = T_f^\circ - \Delta T_f$, 通过计算可知, 各溶液的凝固点不相同, 具体分析如下表:

	萘的苯溶液	尿素的水溶液	氯化钙的水溶液
溶剂名称	苯	水	水
溶质类型	非电解质	非电解质	电解质(AB_2 型)
溶剂凝固点 T_f°/K	278.5	273.0	273.0
溶剂 $K_f/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	5.10	1.86	1.86
$\Delta T_f/\text{K}$	0.05×5.10 $=0.255$	0.05×1.86 $=0.093$	$3 \times 0.05 \times 1.86$ $=0.279$
溶液凝固点 T_f/K	278.2	272.9	272.7

4. 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖、HAc、NaCl、 $BaCl_2$ 的水溶液的凝固点哪一个最高? 哪一个最低?

解 NaCl、 $BaCl_2$ 是强电解质, HAc 是弱电解质, 蔗糖是非电解质。同浓度的化合物, 其质点数大小依次为



根据式 $\Delta T_f = K_f b_B$ 可知, 凝固点下降最多的是 $BaCl_2$ 溶液, 下降最少的是蔗糖溶液, 故凝固点最高的是蔗糖溶液, 最低的是 $BaCl_2$ 溶液。

5. 试比较下列溶液的凝固点的高低:

(苯的凝固点为 5.5°C , 苯的 $K_f = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖的水溶液;
- (2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇的水溶液;
- (3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇的苯溶液;
- (4) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠的水溶液。

解 因稀溶液的 $c_B \approx b_B$, 故

$$\Delta T_f = K_f b_B \approx K_f c_B$$

按题设, 分别计算各种溶液的 T_f :

$$(1) \Delta T_{f_1} = 1.86 \times 0.1 \text{ K} = 0.186 \text{ K}, T_{f_1} = (273 - 0.186) \text{ K} = 272.8 \text{ K}$$

$$(2) \Delta T_{f_2} = 1.86 \times 0.1 \text{ K} = 0.186 \text{ K}, T_{f_2} = (273 - 0.186) \text{ K} = 272.8 \text{ K}$$

$$(3) \Delta T_{f_3} = 5.12 \times 0.1 \text{ K} = 0.512 \text{ K}, T_{f_3} = (273 + 5.5 - 0.512) \text{ K} = 278.0 \text{ K}$$

$$(4) \Delta T_f = 1.86 \times 0.2 \text{ K} = 0.372 \text{ K}, T_{f_4} = (273 - 0.372) \text{ K} = 272.6 \text{ K}$$

所以

$$T_{f_3} > T_{f_1} = T_{f_2} > T_{f_4}$$

6. 四氢呋喃($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)曾被建议用作防冻剂,应往水中加多少克四氢呋喃才能使它的凝固点下降值与加 1 克乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)的作用相当?

解 四氢呋喃和乙二醇均为非电解质,根据公式 $\Delta T_f = K_f b_B$,当两者的质量摩尔浓度相等时(即 $b(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) = b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$),两者水溶液的 ΔT_f 相同。

已知 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 的摩尔质量分别为 $72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,则有

$$b(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) = \frac{n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})/M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$b(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)/M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})}$$

所以

$$m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) = \frac{M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)}{M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)} = \frac{72 \times 1.0}{62} \text{ g} = 1.16 \text{ g}$$

7. 为了防止水在仪器内结冰,可以加入甘油以降低其凝固点,如需冰点降至 271 K,则在 100 g 水中应加入甘油多少克?(甘油的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)

解 甘油的摩尔质量 M_B 为 $92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,则由

$$\Delta T_f = K_f b_B = K_f \frac{n_B}{m_A} = K_f \frac{m_B}{M_B m_A}$$

得

$$m_B = \frac{\Delta T_f M_B m_A}{K_f} = \frac{(273 - 271) \times 92 \times 100 / 1000}{1.86} \text{ g} = 9.9 \text{ g}$$

8. 孕酮是一种雌性激素,经分析得知其中含 9.5% H, 10.2% O 和 80.3% C。今有 1.50 g 孕酮试样溶于 10.0 g 苯中,所得溶液的凝固点为 276.06 K,求孕酮的分子式。

解 设孕酮的摩尔质量为 M_B ,已知苯的 $T_f = 278.5 \text{ K}$, $K_f = 5.10 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,则由

$$\Delta T_f = K_f b_B = K_f \frac{n_B}{m_A} = K_f \frac{m_B}{M_B m_A}$$

得

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{5.10 \times 1.5}{(278.5 - 276.06) \times 10.0 / 1000} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 314 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故

$$\text{H 原子数为 } \frac{314 \times 9.5\%}{1} \approx 30$$

$$\text{O 原子数为 } \frac{314 \times 10.2\%}{16} \approx 2$$

$$\text{C 原子数为 } \frac{314 \times 80.3\%}{12} \approx 21$$

所以孕酮的分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 。

9. 溶解 3.24 g 的硫于 40 g 苯中,苯的沸点升高 0.81 K,已知苯的 $K_b = 2.53 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,问硫在此溶液中的分子是由几个硫原子组成的?

· 解 设“硫分子”的摩尔质量为 M_B , 则由

$$\Delta T_b = K_b b_B = K_b \frac{n_B}{m_A} = K_b \frac{m_B}{m_A M_B}$$

得
$$M_B = \frac{K_b m_B}{\Delta T_b m_A} = \frac{2.53 \times 3.24}{0.81 \times 40.0 / 1000} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 253 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为硫的相对原子质量是 32, 所以硫原子的个数为

$$\frac{253}{32} \approx 8$$

10. 在水中, 某蛋白质饱和溶液含溶质 $5.18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 293 K 时其渗透压为 0.413 kPa , 求此蛋白质的摩尔质量。

解 据
$$\Pi V = 7nRT = \frac{m_B}{M_B} RT$$

得
$$M_B = \frac{m_B}{\Pi V} RT = \frac{5.18 \times 8.314 \times 293}{0.413 \times 1.00} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.06 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 1.0 L 溶液中含 5.0 g 牛的血红素, 在 298 K 时测得溶液的渗透压为 0.182 kPa , 求牛的血红素的摩尔质量。

解 据
$$\Pi = cRT$$

得
$$c = \frac{\Pi}{RT} = \frac{0.182}{8.314 \times 298} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.35 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以牛的血红素的摩尔质量为

$$M = \frac{m}{cV} = \frac{5.0}{7.35 \times 10^{-5} \times 1.0} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.80 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 临床上输液时要求输入的液体和血液渗透压相等(即等渗液)。临床上用的葡萄糖等渗液的凝固点降低为 0.543 K 。试求此葡萄糖溶液的质量分数和血液的渗透压(水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 葡萄糖的摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 血液的温度为 310 K)。

解 据 $\Delta T_f = K_f b_B$, 先求 b_B , 后计算 ω_B 。

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.543}{1.86} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\omega_B = \frac{m_B}{m} \times 100\% = \frac{0.3 \times 180}{0.3 \times 180 + 1000} = 5\%$$

所以
$$\Pi = cRT \approx b_B RT = 0.3 \times 8.314 \times 310 \text{ kPa} = 773 \text{ kPa}$$

13. 50 mL 质量浓度为 1% 的尿素溶液中, 需加多少克葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 才能与血液等渗? (已知血液凝固点为 272.44 K)

解 根据式 $\Pi = cRT$ 可知, 当尿素与葡萄糖的总浓度与血液中溶质粒子的总浓度相等时, 该溶液能与血液等渗。

已知血液凝固点为 272.44 K , 根据式 $\Delta T_f = K_f b(\text{血液})$, 可得出 $b(\text{血液}) = \Delta T_f / K_f$, 当溶液浓度很低时, $c(\text{血液}) \approx b(\text{血液})$, 即

$$c(\text{血液}) = \frac{[m(\text{尿素})/M(\text{尿素})] + [m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)/M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]}{V(\text{溶液})}$$

$$= \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.5/60 + [m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)/180]}{50/1\ 000} = \frac{273.0 - 272.44}{1.86} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

得出 $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 1.21 \text{ g}$

14. 计算下列溶液中各种离子的活度:

(1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$; (2) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$.

解 据 $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, $\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ ($A = 0.509$)

$$(1) I = \frac{1}{2} [c(\text{H}^+) z^2(\text{H}^+) + c(\text{NO}_3^-) z^2(\text{NO}_3^-)]$$

$$= \frac{1}{2} \times [0.1 \times (+1)^2 + 0.1 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\lg \gamma(\text{H}^+) = \lg \gamma(\text{NO}_3^-) = \frac{-0.509 \times (+1)^2 \times \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} = -0.122$$

$$\gamma(\text{H}^+) = \gamma(\text{NO}_3^-) = 0.755$$

所以 $a(\text{H}^+) = a(\text{NO}_3^-) = \gamma(\text{H}^+) c(\text{H}^+) = \gamma(\text{NO}_3^-) c(\text{NO}_3^-)$

$$= 0.755 \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0755 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) I = \frac{1}{2} [c(\text{Na}^+) z^2(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) z^2(\text{OH}^-)]$$

$$= \frac{1}{2} \times [0.5 \times (+1)^2 + 0.5 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\lg \gamma(\text{Na}^+) = \lg \gamma(\text{OH}^-) = \frac{-0.509 \times (+1)^2 \times \sqrt{0.5}}{1 + \sqrt{0.5}} = -0.211$$

$$\gamma(\text{Na}^+) = \gamma(\text{OH}^-) = 0.615$$

所以 $a(\text{Na}^+) = a(\text{OH}^-) = \gamma(\text{Na}^+) c(\text{Na}^+) = \gamma(\text{OH}^-) c(\text{OH}^-)$

$$= 0.615 \times 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.308 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

15. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液与 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液等体积混合后,求溶液的离子强度。

解 据题设,等体积混合后, Na_2SO_4 为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, KNO_3 为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$c(\text{Na}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{K}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c(\text{NO}_3^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以 $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$

$$= \frac{1}{2} \times [0.1 \times (+1)^2 + 0.05 \times (-2)^2 + 0.10 \times (+1)^2 + 0.10 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

16. 按下列三种要求,分别计算 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液在 298 K 时的渗透压各是多少? 将计算值与实验值(85 kPa 时)进行比较。

(1) NaCl 完全解离,离子浓度按 $0.040 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 计算;

(2) 利用式 $\lg \gamma_i = -0.509 z_i^2 \sqrt{I}$ 求活度,计算渗透压;

(3) 利用式 $\lg \gamma_i = \frac{-0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ 求活度,计算渗透压。

解 (1) $\Pi = cRT \approx bRT = 2 \times 0.02 \times 8.314 \times 298 \text{ kPa} = 99 \text{ kPa}$

$$(2) I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 = \frac{1}{2} [b(\text{Na}^+) z^2(\text{Na}^+) + b(\text{Cl}^-) z^2(\text{Cl}^-)]$$

$$I = \frac{1}{2} \times [0.020 \times (+1)^2 + 0.020 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma(\text{Na}^+) = \lg \gamma(\text{Cl}^-) = -0.509 z_i^2 \sqrt{I} = -0.509 \times (+1)^2 \times \sqrt{0.020} = -0.072$$

$$\gamma(\text{Na}^+) = \gamma(\text{Cl}^-) = 0.85$$

$$a(\text{Na}^+) = a(\text{Cl}^-) = \gamma(\text{Na}^+) c(\text{Na}^+) = \gamma(\text{Cl}^-) c(\text{Cl}^-)$$

$$\Pi = [a(\text{Na}^+) + a(\text{Cl}^-)] RT = 2 \times 0.85 \times 0.020 \times 8.314 \times 298 \text{ kPa} = 84 \text{ kPa}$$

$$(3) \lg \gamma(\text{Na}^+) = \lg \gamma(\text{Cl}^-) = \frac{-0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0.509 \times (+1)^2 \times \sqrt{0.020}}{1 + \sqrt{0.020}}$$

$$= -0.063$$

$$\gamma(\text{Na}^+) = \gamma(\text{Cl}^-) = 0.86$$

$$\Pi = [a(\text{Na}^+) + a(\text{Cl}^-)] RT = [\gamma(\text{Na}^+) c(\text{Na}^+) + \gamma(\text{Cl}^-) c(\text{Cl}^-)] RT$$

$$= 2 \times 0.86 \times 0.020 \times 8.314 \times 298 \text{ kPa} = 85 \text{ kPa}$$

由计算结果可知,如果用浓度直接进行计算,计算值与测定值的差异较大;而以活度计算,计算值与实测值接近;比较(2)、(3)的结果可以看出,对于稀溶液,利用极限定律计算活度系数,结果也与实验值比较接近。

17. 人体眼液的渗透压在 310 K 时约为 770 kPa。市售的某种眼药水由下列四种物质配制而成:5.00 g ZnSO_4 , 17.00 g H_3BO_3 (硼酸), 0.20 g 盐酸小檗碱和 0.008 g 盐酸普鲁卡因,它们溶于水并稀释到 1 000 mL。若设 ZnSO_4 完全解离,硼酸是一元弱酸几乎不解离,小檗碱和普鲁卡因含量少忽略不计时,计算 310 K 时该眼药水的渗透压是多少? 比较考虑和不考虑活度系数的两种计算结果。

解 溶液中 ZnSO_4 和 H_3BO_3 的浓度分别为

$$c(\text{ZnSO}_4) = \frac{5.00/161.5}{1.00} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.031 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{17.00/61.8}{1.00} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.275 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(1) 用离子浓度直接进行计算。

$$\Pi = cRT = [c(\text{Zn}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{H}_3\text{BO}_3)] RT$$

$$= (0.031 + 0.031 + 0.275) \times 8.314 \times 310 \text{ kPa} = 868 \text{ kPa}$$

(2) 用活度进行计算。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [c(\text{Zn}^{2+}) z^2(\text{Zn}^{2+}) + c(\text{SO}_4^{2-}) z^2(\text{SO}_4^{2-})]$$

$$= \frac{1}{2} \times [0.031 \times (+2)^2 + 0.031 \times (-2)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.124 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma(\text{Zn}^{2+}) = \lg \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{-0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0.509 \times (+2)^2 \times \sqrt{0.124}}{1 + \sqrt{0.124}} = -0.530$$

$$\gamma(\text{Zn}^{2+}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0.295$$

$$\Pi = [a(\text{Zn}^{2+}) + a(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{H}_3\text{BO}_3)] RT$$

$$= [\gamma(\text{Zn}^{2+}) c(\text{Zn}^{2+}) + \gamma(\text{SO}_4^{2-}) c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{H}_3\text{BO}_3)] RT$$

$$= (0.295 \times 0.031 + 0.295 \times 0.031 + 0.275) \times 8.314 \times 310 \text{ kPa} = 756 \text{ kPa}$$

18. 试计算 $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液在 298 K 时的渗透压。

(1) 用浓度计算；

(2) 用活度计算。

解 $c(\text{K}^+) = c(\text{NO}_3^-) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(1) 用浓度计算。

$$\Pi = cRT = [c(\text{K}^+) + c(\text{NO}_3^-)] RT$$

$$= (5.00 + 5.00) \times 10^{-3} \times 8.314 \times 298 \text{ kPa} = 24.8 \text{ kPa}$$

(2) 用活度计算。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [c(\text{K}^+) z^2(\text{K}^+) + c(\text{NO}_3^-) z^2(\text{NO}_3^-)]$$

$$= \frac{1}{2} \times [5.00 \times 10^{-3} \times (+1)^2 + 5.00 \times 10^{-3} \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\lg \gamma(\text{K}^+) = \lg \gamma(\text{NO}_3^-) = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0.509 \times (+1)^2 \times \sqrt{5.00 \times 10^{-3}}}{1 + \sqrt{5.00 \times 10^{-3}}} = -0.0336$$

$$\gamma(\text{K}^+) = \gamma(\text{NO}_3^-) = 0.926$$

$$\Pi = [a(\text{K}^+) + a(\text{NO}_3^-)] RT = [\gamma(\text{K}^+) c(\text{K}^+) + \gamma(\text{NO}_3^-) c(\text{NO}_3^-)] RT$$

$$= (0.926 \times 5.00 \times 10^{-3} \times 2) \times 8.314 \times 298 \text{ kPa} = 22.9 \text{ kPa}$$

19. 相同质量的葡萄糖和甘油分别溶于 100 g 水中，试比较所得溶液的凝固点、沸点和渗透压。

解 两者均为非电解质，葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 的摩尔质量大于甘油 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) 的摩尔质量。故相同质量的葡萄糖和甘油分别溶于 100 g 水中，得到的葡萄糖溶液的质量摩尔浓度小于甘油溶液。按依数性原则，凝固点：葡萄糖溶液高于甘油溶液；沸点：葡萄糖溶液低于甘油溶液；渗透压：葡萄糖溶液低于甘油溶液。

20. 把 273 K 的冰分别放在 273 K 的水中和 273 K 的盐水中，各有什么现象？

解 273 K 的冰与 273 K 的水,可以平衡共存。因为在外界压力为 101.3 kPa,同一物质的水在 273 K 时,两相蒸气压相等,均为 0.61 kPa。

273 K 的冰与 273 K 的盐水,不能平衡共存,首先冰会融化,体系温度会下降,在低于 273 K 的某一温度 T_1 时,两相蒸气压再次相等。因为在盐水(不管盐水浓度如何)中,水的蒸气压会下降,其蒸气压低于 0.61 kPa,所以冰会融化。而冰的融化会从体系中吸收热量,令体系温度下降,而冰的蒸气压及盐水中水的蒸气压都会随着温度的降低而下降,但冰的蒸气压随温度下降而减小的幅度较大,因此在低于 273 K 的某一温度 T_1 时,盐水中水的蒸气压与冰的蒸气压相等,此时冰和盐水可以共存。

(管小艳)

第二章 化学反应速率

基本要求

(1) 化学反应速率、元反应(基元反应)、复合反应(非基元反应)、反应速率方程、反应速率常数、反应级数、反应分子数等概念。

(2) 反应速率理论。

(3) 反应速率方程的写法。

(4) 浓度、温度和催化剂对反应速率的影响。

活化分子、活化能的概念及其与反应速率的关系。

Arrhenius 公式的有关计算。

知识要点

一、基本概念

包括化学反应速率、元反应(基元反应)、复合反应(非基元反应)、反应速率方程、反应速率常数、反应级数、反应分子数等概念。

1. 化学反应速率的表示方法

化学反应速率一般与参加反应的各组分的浓度有关,而各组分的浓度又随着反应的进行不断改变,反应速率也必然随着反应的进行而不断地改变。要写出表示反应速率的公式,就必须考虑化学反应与时间的依赖关系。

因此,化学反应速率可以用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。

(1) 平均速率:单位时间内,反应物或生成物的物质的量浓度的变化。

对于任一反应



其平均反应速率可写作

$$\bar{v}_i = \frac{\Delta c_i}{\Delta t} \quad (\text{以生成物浓度变化表示})$$

或

$$\bar{v}_i = -\frac{\Delta c_i}{\Delta t} \quad (\text{以反应物浓度变化表示})$$

(2) 瞬时速率:当反应的时间间隔 $\Delta t \rightarrow 0$ 时,平均速率的极限值表示的反应速率。