

21世纪高等院校十二五规划教材

无机化学 学习指导 与习题解答

主编 王美玲 陈朝军



内蒙古大学出版社
INNER MONGOLIA UNIVERSITY PRESS

● 21 世纪高等院校十二五规划教材

无机化学

学习指导与习题解答

内蒙古自治区化学教材编委会 组编

主 编 王美玲 陈朝军
副主编 周昊霏 胡密霞
编 者 (按姓氏音序排列)
陈朝军 杜艳青 额尔敦
胡密霞 梁凤英 申 键
王美玲 臧慧敏 周昊霏

内蒙古大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学学习指导与习题解答/内蒙古自治区化学教材编委会组编.
—呼和浩特:内蒙古大学出版社,2015.8

ISBN 978-7-5665-0830-0

I. ①无… II. ①内… III. ①无机化学—高等学校—教学参考资料
IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 188081 号

无机化学学习指导与习题解答

主 编	王美玲 陈朝军
责任编辑	杨雪梅
封面设计	张燕红
出版发行	内蒙古大学出版社
社 址	呼和浩特市昭乌达路 88 号(邮编:010010)
联系电话	发行部:0471-4993154/4990092 编务部:0471-4990533
网 址	http://www.imupress.com
电子邮箱	imupress@163.com
经 销	内蒙古新华书店
印 刷	内蒙古军区印刷厂
开 本	787mm × 1092mm 1/16
印 张	24.75
字 数	602 千字
版 次	2015 年 8 月第 1 版
印 次	2015 年 8 月第 1 次印刷
标准书号	ISBN 978-7-5665-0830-0
定 价	39.00 元

内蒙古自治区化学教材编委会

主 任:李东升 边占喜(常务)

副主任:白洪涛 刘子忠 刘全生 刘兴旺 孙卫东

孙 忠 孙景琦 陈朝军 相亚军 程向晖

蔡 颖

委 员:王文海 王正德 王喜贵 王登奎 龙 梅

白竞平 白洪涛 白 雪 白锁柱 包洪政

边占喜 刘子忠 刘全生 刘兴旺 刘美艳

许 良 许 辉 孙卫东 孙 忠 孙景琦

李文先 李东升 李利军 李国祥 李保国

吴红英 张红霞 张振涛 张瑞英 陈朝军

周 毅 赵登亮 相亚军 敖特根 海尔汗

程向晖 蔡 颖

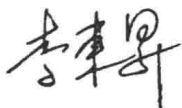
序

内蒙古自治区的高等教育事业起步于20世纪50年代初。经过近50年的发展,我区的高等教育无论从规模上,还是质量上都取得了长足的发展。特别是近些年来,全区高等院校的招生数量成倍增长,部分院校的合并使得一些高校的办学规模迅速壮大,形成了几所万人大学。与此同时,各高校对各自的专业及课程设置都做了较大的调整,以适应当今日益发展变化的高等教育事业。面向21世纪,在科学技术日新月异,社会对人才的知识结构、层次要求越来越高的新形势下,我们的高等教育的教学水平,特别是教材建设都应有一个更新更高的要求。

回顾50年来的发展,虽然我区高等教育的教学科研水平有了较大的提高,但与之相应的教材建设的现状还不尽如人意,绝大多数主干课程的教材还沿用一些传统教材,有些甚至是20世纪七八十年代的版本。有些院校的教材选用则有一定的随机性,在几种版本的教材之中换来换去。其间,虽然部分院校也组织力量编写了一些基础课及专业课教材,但大都是各成体系,缺乏院校间的协作与交流,形不成规模,质量亦无法保证,常常滞后于学科的发展与课程的变化。这都与我区高等教育的发展极不协调。诚然,区外部分地区高校的教学科研水平比我区要高,一些教材的质量好,我们可以直接利用,但这并不能成为我们不搞教材建设的理由。好的教材还需要相应的教育资源条件与之相对应才能取得良好的教学效果,从而达到促进教学质量提高之目的。应当承认,由于经济发展的相对落后,我区高校所招学生的基础和学校的教学条件比起全国重点名牌大学相对要差一些。因而,我们高校的教材也应从实际出发,结合自己学校和学生的特点,逐步探索、建立一套适合自治区教育资源条件的教材体系,促进自治区高校教学科研水平的提高,多出人才,出好人才。

值得欣喜的是,随着自治区教育科学水平的提高,我区高校教育领域的一些有识之士逐渐认识到,面向21世纪,未来高校之间的竞争就是学校的产品——学生质量的竞争。要想培养出高水平、高素质的学生,使我区的高校在这种竞争中立于不败之地,除各高校应努力提高自身的教学组织管理水平、提高教师的素质外,还应积极主动地加强与区内外高校的协作、交流,取长补短,走联合发展的道路,使我区高等教育的整体水平能够在较短的时间内得到提高。为此,在有利于规范高校教材体系,促进高校教育质量的提高,加强各高校教学科研人员之间的协作与交流的原则下,由自治区教育厅牵头,内蒙古大学出版社组办、资助,联合全区高等院校的有关专家、学者共同组建成立一些相关专业的教材编委会,以求编写适合我区高等教育特点的教材,逐步建立、完善自治区高等教育的教学、教材体系,并开展一些与教学相关的科研工作。我们希望,通过教材编委会这种工作模式,建设一批高质量的教材,带出一支高水平的师资队伍,培养出大批高素质的人才。

我坚信,在自治区教育厅的指导下,在编委会各位专家、学者的辛勤工作下,在各院校的相互理解、相互协作、相互支持下,我们一定能够克服发展过程中的困难,逐步推出一批高质量、高水平的教材,为推进内蒙古自治区高等教育事业做出重要的贡献。



2002年3月19日

前 言

做习题是学习过程中必不可少的环节,借助合适的习题,可以巩固所学过的知识,检验自己对基本概念、基本理论、基本公式掌握的程度;可以锻炼学生分析问题和解决问题的能力,对知识做到融会贯通。因此,为了帮助医学院校临床和药学专业学生在无机化学学习中更好地掌握重点、难点知识,我们有针对性地编写一些习题,用以补充课堂学习的不足。

我们希望同学们能在认真学习课堂讲授内容的基础上,适当完成一定量的习题,以巩固所学知识。每做一道题,就应该进行分析总结,这样可以加深对知识的理解。书中的习题均有解答,以帮助同学们对比检验自己思路的不足,也希望同学们可以合理地使用该资源。

本书共有 15 章,每章都是由【学习目标】、【学习要点】、【章后习题及解答】、【学生自测题】、【学生自测题答案】五部分组成。【学习目标】是根据教学大纲要求,针对每一章内容而对学生提出的具体要求。【学习要点】根据教学大纲对本章内容进行了总结、梳理,方便学生能从众多知识中理出知识框架,使同学们在无机化学的学习中,思路更清晰、条理更清楚,起到提纲挈领的作用。每一章配有“章后习题及解答”,对本章的重点和难点进行针对性巩固,并特别提出解题思路,以培养学生的科学思维方法,强化解题能力。另外还配有一套“学生自测题”及“学生自测题答案”,以方便学生从不同的视角对本章知识进行复习巩固,并且通过不同题型的训练,使学生既善于进行发散性思维,对同一问题寻找不同的解法,又善于收敛性思维,做出最优化的选择。我们还在全书的最后附了 15 套“综合练习试题”,希望在学期末无机化学结业时,能对无机化学的知识进行全面的认识和掌握。力求帮助学生真正掌握无机化学的特点和研究方法,在科学思维上有所突破。当然,我们不希望学生陷入“题海”,而忽视了对无机化学知识的系统掌握。

由于编者水平有限,书中错误和疏漏在所难免,敬请同行和同学们提出宝贵意见,以便再版时修正。

编者

2015 年 8 月

目 录

第一章 溶液	1
第二章 酸碱平衡	18
第三章 难溶电解质的沉淀溶解平衡	41
第四章 缓冲溶液	60
第五章 化学热力学基础	80
第六章 化学平衡	105
第七章 化学反应速率	126
第八章 氧化还原与电极电位	144
第九章 原子结构和元素周期律	165
第十章 离子键、共价键和分子间作用力	182
第十一章 配位化合物	200
第十二章 s 区元素	221
第十三章 p 区元素	234
第十四章 d 区元素	253
第十五章 ds 区元素	269
综合练习试题(一)	281
综合练习试题(二)	285
综合练习试题(三)	289
综合练习试题(四)	293
综合练习试题(五)	297
综合练习试题(六)	302
综合练习试题(七)	307
综合练习试题(八)	312
综合练习试题(九)	317
综合练习试题(十)	322
综合练习试题(十一)	326
综合练习试题(十二)	330
综合练习试题(十三)	335
综合练习试题(十四)	339
Inorganic Chemistry Examination	343
综合练习试题答案	348

第一章 溶 液

【学习目标】

掌握 溶液组成标度的表示方法和有关计算;各组成标度间的换算;Raoult 定律的应用;溶液渗透压力及其与浓度、温度的关系;应用溶液凝固点降低规律和渗透压力规律求算溶质的摩尔质量。

熟悉 溶液蒸气压下降原因、凝固点降低原因及降低规律、沸点升高的原因及升高规律;渗透现象、产生渗透现象的条件、渗透方向、渗透平衡、渗透压力;强电解质溶液理论、强电解质溶液表观解离度和活度、离子氛、离子强度等概念。

了解 渗透压力在医、药学中的意义和作用;溶剂蒸气压与温度的关系;溶剂的凝固点;溶剂和溶液冷却曲线的异同点;活度因子及其计算。

【学习要点】

一、溶解

溶液的形成过程是溶质分散于溶剂的过程,是一种特殊的物理化学过程。物质的溶解过程、溶解程度、溶解前后的存在状态都与溶质和溶剂双方的性质有关,而且溶解过程常常伴有能量、体积变化,有时还有颜色变化。

根据溶液的状态不同,可以将溶液分为固态溶液(如合金)、液态溶液(如生理盐水)和气态溶液(如空气)。根据溶剂的不同,可以将液态溶液分为水溶液和非水溶液;根据溶质微粒的存在形式不同,又可将溶液分为分子溶液(非电解质溶液)和离子溶液(电解质溶液)。

“相似相溶原理”是一条经验定律,可以用来定性判断溶质是否溶解于溶剂中,能够解释许多溶解规律。即所谓的“极性溶质易溶于极性溶剂,非极性溶质易溶于非极性溶剂”。

二、混合物的组成标度

混合物的常用组成标度

名 称	定 义	数 学 表 达 式	常用单位
质量分数	物质 B 的质量除以混合物的质量	$\omega_b = \frac{m_B}{m} = \frac{m_B}{m_A + m_B}$	—
质量浓度	物质 B 的质量除以混合物的体积	$\rho_B = \frac{m_B}{V}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

名 称	定 义	数 学 表 达 式	常用单位
体积分数	物质 B 的体积除以混合物混合前的体积之和	$\varphi_B = \frac{V_B}{V} = \frac{V_B}{V_A + V_B}$	—
摩尔分数	物质 B 的物质的量除以混合物的总物质的量	$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$	—
物质的量浓度	物质 B 的物质的量除以混合物的体积	$c_B = \frac{n_B}{V}$	mol · L ⁻¹ 或 mmol · L ⁻¹
质量摩尔浓度	物质 B 的物质的量除以溶剂的质量	$b_B = \frac{n_B}{m_A}$	mol · kg ⁻¹
比例浓度	将固体溶质 1g 或液体溶质 1mL 制成 X mL 溶液	$\frac{1}{X}$	—

组成标度之间的换算:质量浓度与物质的量浓度 $c_B = \frac{\rho_B}{M_B}$

$$\text{质量分数与物质的量浓度 } c_B = \frac{1000d\omega_B}{M_B}$$

三、稀溶液的依数性

在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的某些性质仅与溶液中溶质粒子的数目有关而与溶质的本性无关,这些性质称为稀溶液的依数性,包括蒸气压下降(Δ*p*)、沸点升高(Δ*T_b*)、凝固点降低(Δ*T_f*)与溶液的渗透压力(Π)。

(一) 溶液的蒸气压下降

1. 纯液体蒸气压

一定温度下,置于密闭容器中的纯液体,当物质的蒸发速度与凝结速度相等时,气相和液相处于平衡状态,与液相处于平衡的蒸气所具有的压力称为该物质的**饱和蒸气压**,简称**蒸气压**,单位为 Pa、kPa。影响蒸气压的因素有物质的本性和温度。

在同一温度下,蒸气压大的物质称为**易挥发物质**;蒸气压小的物质称为**难挥发物质**。同一种物质,温度愈高,蒸气压愈大。

物质相转变的方向是由蒸气压大的向蒸气压小的方向转变。

2. 溶液的蒸气压下降

一定温度下,处于密闭容器中的溶液,当溶液中溶剂的蒸发速度与凝结速度相等时,溶剂的气相和液相处于平衡状态,此时蒸气所具有的压力称为该**溶液的蒸气压**(在溶剂中加入的是一种难挥发的溶质,溶质分子几乎不会挥发)。

在相同温度下,溶液的蒸气压低于相应纯溶剂的蒸气压的现象称为**溶液的蒸气压下降现象**。

Raoult 定律:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压(*p*⁰)乘以溶剂的摩尔分数(*x_A*),其数学表达式为:

$$p = p^0 \cdot x_A$$

或:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降等于纯溶剂的蒸气压(*p*⁰)乘以溶质的摩尔分数(*x_B*),其数学表达式为:

$$\Delta p = p^0 \cdot x_B$$

也可表述为: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)与溶质的质量摩尔浓度(b_B)成正比,而与溶质的本性无关,数学表达式为:

$$\Delta p = K \cdot b_B$$

式中的 K 为比例常数, $K = p^0 \cdot \frac{M_A}{1000}$ 。 M_A 的单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度,单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

如相同质量摩尔浓度的尿素溶液、葡萄糖溶液、蔗糖溶液,这三者的蒸气压降低值是相等的。

(二) 溶液的沸点升高

1. 纯液体的沸点

纯液体的蒸气压与外界压力相等时的温度称为**纯液体的沸点**。此时纯液体处于沸腾。纯液体的蒸气压与液体本性 & 外界压力有关。外压为 100 kPa 时液体的沸点称为**正常沸点**,简称**沸点**,符号 T_b^0 。如在 100 kPa 下水的沸点为 100°C ,且外压恒定不变,沸点就恒定不变。

2. 溶液的沸点升高

溶液的蒸气压与外界压力相等时的温度称为**溶液的沸点**。此时溶液处于沸腾。符号 T_b 。溶液的沸点也与外压有关,一般溶液的沸点也是指外压为 100 kPa 时的沸点。

在稀溶液中,由于加入难挥发性溶质,致使溶液的蒸气压下降,溶液的沸点要比纯溶剂的沸点高,这种现象称为**溶液的沸点升高现象**。其升高的数值与溶液的蒸气压下降多少有关,而蒸气压降低又与溶液的质量摩尔浓度成正比,所以沸点升高也应与溶质的质量摩尔浓度成正比。即

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K_b \cdot b_B$$

式中, ΔT_b 为沸点升高值; b_B 为溶质的质量摩尔浓度; K_b 为溶剂的质量摩尔沸点升高常数,它是溶剂的特征常数,随溶剂的不同而不同,而与溶质无关。

与纯溶剂的沸点不同,同一溶液即使在恒定不变的外压下,其沸点也不是恒定不变,而是随溶质的质量摩尔浓度的变化而变化。所以溶液的沸点就是指溶液刚沸腾时的温度。

(三) 溶液凝固点降低

1. 纯液体的凝固点

纯液体的凝固点是指其液相和固相的蒸气压相等并能共存的温度,符号 T_f^0 。如纯水和冰在 0°C 时的蒸气压均为 0.611 kPa,且能平衡共存, 0°C 即为水的凝固点。纯溶剂的凝固点通常就是纯溶剂变成固态开始析出时的温度。

2. 溶液的凝固点降低

溶液的凝固点通常是指溶液中的溶剂变成固态开始析出时的温度,对于水溶液而言,就是指溶液中的水开始变成冰析出时的温度。溶液凝固点时,溶液中的溶剂的固相和液相可以平衡共存,此时两者的蒸气压相等。

在稀溶液中,由于加入难挥发性溶质,致使溶液的蒸气压下降,稀溶液的凝固点比纯

溶剂的凝固点降低了,这种现象称为稀溶液的凝固点降低现象。由于溶液的凝固点降低也是溶液的蒸气压降低所引起,因此稀溶液凝固点的降低也与溶质的质量摩尔浓度 b_B 成正比。即

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f \cdot b_B$$

式中, ΔT_f 为稀溶液的凝固点降低值; K_f 为溶剂的质量摩尔凝固点降低常数,也是溶剂的特征常数,随溶剂的不同而不同; b_B 为溶质的质量摩尔浓度。

与纯溶剂的凝固点不同,同一溶液的凝固点也不是恒定不变的,而是随着溶质的质量摩尔浓度的变化而变化。溶液的凝固点就是指溶液中刚有溶剂固体析出时的温度。

(四) 溶液的渗透压力

1. 渗透现象和渗透压力

溶剂透过半透膜从纯溶剂(或稀溶液)一侧自发地扩散到溶液(或浓溶液)一侧的过程称为渗透现象。

产生渗透现象的原因是:单位体积内纯溶剂中的溶剂分子数大于溶液中的溶剂分子数。在单位时间内,由纯溶剂通过半透膜进入溶液的溶剂分子数比由溶液中进入纯溶剂的多,而溶质分子不能通过半透膜,净结果有更多的溶剂分子从溶剂一侧进入了溶液,致使溶液的液面升高。液面升至一定高度后,膜内的静水压力增大,而使膜内外水分子向相反方向扩散的速度相等,这时膜两侧液面不再变化,体系处于渗透平衡状态。

若以半透膜将溶液和纯溶剂隔开,为了阻止渗透现象的发生,从一开始就保持膜内外液面相平,必须在膜内溶液一侧施加一额外压力,通常习惯上将额外施加的压力称为溶液的渗透压力。渗透压力用符号 Π 表示,单位为 Pa, kPa。

产生渗透现象的必备条件为:①有半透膜存在;②膜两侧存在渗透浓度差。

渗透方向:溶剂(稀溶液) $\xrightarrow[\text{渗透}]{\text{溶剂分子}}$ 溶液(浓溶液)

若以半透膜将溶液(浓溶液)和纯溶剂(稀溶液)隔开,并在溶液(浓溶液)一侧施加一个大于其渗透压力的外力时,溶剂流动的方向将与正常的渗透方向相反,开始溶剂分子就从溶液(浓溶液)一侧向纯溶剂(稀溶液)一侧流动,这一过程称为反相渗透。

2. 溶液的渗透压力与浓度及温度的关系

Van't Hoff 指出:“稀溶液的渗透压力与溶质的物质的量浓度和温度的关系同理想气体方程一致”。即

$$\Pi V = n_B RT, \Pi = \frac{n_B}{V} RT = c_B RT$$

Van't Hoff 定律说明:在一定温度下,非电解质稀溶液的渗透压力只决定于单位体积溶液中所含溶质粒子数,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。

应该注意,该定律数学表达式虽与理想气体方程式相似,但溶液渗透压力与气体压力本质上不相同。

对于稀溶液有: $c_B \approx b_B$

在一定温度下,非电解质稀溶液的渗透压力(Π)与溶质的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关,数学表达式为: $\Pi = RTb_B$

3. 渗透浓度

渗透活性物质:能产生渗透压力的物质(分子、离子)。

医学上用渗透浓度表示渗透活性物质的总浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,符号为 c_{os} ,它表示单位体积溶液中所含渗透活性物质的总质点数。

4. 等渗、高渗和低渗溶液

渗透压力的高低是相对的。渗透压力相等的是等渗溶液,渗透压力大的是高渗溶液,渗透压力小的是低渗溶液。

医学上以血浆的渗透浓度作为比较标准:

渗透浓度与血浆渗透浓度($280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)相等的溶液称为**等渗溶液**;

$c_{\text{os}} > 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为**高渗溶液**;

$c_{\text{os}} < 280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为**低渗溶液**。

生理盐水($9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液)和 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液都是生理等渗溶液。两种或两种以上的等渗溶液以任意体积比混合所得溶液仍为等渗溶液。

若将红细胞置于低渗溶液中,由于细胞膜是半透膜,因此低渗溶液中的水分将进入红细胞,最后细胞膜破裂,导致溶血;反之,将红细胞放入高渗溶液中,红细胞中的水分将进入高渗溶液,致使细胞皱缩,这种现象称为胞浆分离,也称皱缩现象;而放入等渗溶液,红细胞正常形态不发生变化,保持原状。

5. 晶体渗透压力和胶体渗透压力

在医学上,通常将小分子和小离子统称为**晶体物质**,如葡萄糖分子、氨基酸分子、 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 等,其产生的渗透压力称为**晶体渗透压力**,晶体渗透压力主要调节细胞内外的盐水平衡和细胞容量;而将大分子或大离子称为**胶体物质**,由其产生的渗透压力称为**胶体渗透压力**,胶体渗透压力主要调节毛细血管壁两侧血浆和组织间液的盐水平衡和毛细血管内的血容量。

(五) 稀溶液的四个依数性的关系

对于难挥发的非电解质稀溶液来说,质量摩尔浓度与物质的量浓度近乎相等,故稀溶液的4个依数性可以互相联系起来,相互换算。即

$$b_{\text{os}} = \frac{\Delta p}{K} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{\Delta T_f}{K_f} \approx \frac{\Pi}{RT}$$

因此,只要知道四个依数性中的任一个,即可通过 b_{os} 计算另外三个依数性。

(六) 电解质溶液的依数性

1. 非电解质的渗透浓度

非电解质溶液的渗透浓度等于其分子浓度。设某非电解质浓度为 c (非电解质),则渗透浓度近似为: $c_{\text{os}} = c$ (非电解质)

2. 电解质的渗透浓度

强电解质溶液的渗透浓度等于阴、阳离子浓度的总和。设某强电解质浓度为 c (强电解质),则渗透浓度近似为: $c_{\text{os}} = ic$ (强电解质)

这里 i 为校正因子,即1“分子”强电解质解离出的离子个数,如 NaCl 、 CuSO_4 $i = 2$, MgCl_2 、 Na_2SO_4 $i = 3$ 。

强电解质在溶液中完全解离成相应的正、负离子。相对纯水而言,溶液中任何质点(分子、离子)均可产生渗透压力,一个 Na^+ 和一个葡萄糖分子在产生渗透压力的作用是相等的。所以,对于强电解质溶液,其依数性公式为

$$\Delta p = Kc_{\text{os}} = iKc_{\text{B}}, \Delta T_{\text{b}} = K_{\text{b}}c_{\text{os}} = iK_{\text{b}}c_{\text{B}}, \Delta T_{\text{f}} = K_{\text{f}}c_{\text{os}} = iK_{\text{f}}c_{\text{B}}, \Pi = RTc_{\text{os}} = iRTc_{\text{B}}$$

3. 弱电解质的渗透浓度

弱电解质溶液的渗透浓度等于未解离的电解质的浓度与解离产生的阴、阳离子浓度的总和。如浓度为 c 的 HAc 的渗透浓度(c_{os})为:

$$c_{\text{os}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] + [\text{H}^+]$$

(七) 溶质的相对分子质量的测定

溶质的相对分子质量可通过溶液的沸点升高、凝固点降低和渗透压力法进行测定。

$$M_{\text{B}} = \frac{K_{\text{b}} \cdot m_{\text{B}}}{\Delta T_{\text{b}} \cdot m_{\text{A}}}, M_{\text{B}} = \frac{K_{\text{f}} \cdot m_{\text{B}}}{\Delta T_{\text{f}} \cdot m_{\text{A}}}, M_{\text{B}} = \frac{RT \cdot m_{\text{B}}}{\Pi \cdot m_{\text{A}}}$$

在实际工作中,小分子、小离子相对分子质量的测定常用凝固点降低法,而大分子、大离子用渗透压力法。这是因为:①对同一溶剂来说, K_{f} 总是大于 K_{b} ,所以凝固点降低法测定时的灵敏度高;②用沸点升高法测定相对分子质量时,往往会因实验温度较高引起溶剂挥发,使溶液变浓而引起误差;③某些生物样品在沸点时易被破坏;④小分子、小离子可透过半透膜;⑤相同质量摩尔浓度的溶液大分子、大离子采用渗透压力法误差小。

四、强电解质溶液

(一) 强电解质和弱电解质

电解质分为强电解质和弱电解质。强电解质在水溶液中是完全离解成离子,弱电解质在水溶液中只能部分离解成离子。

弱电解质在水溶液中的解离程度可用离解度 α 来表示

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

(二) 强电解质溶液理论

1. 活度和活度因子

强电解质在水溶液中完全离解成离子,然而其表现离解度却不是 100%,这是因为电解质离子相互作用,在溶液中形成离子氛和离子对,使离子互相牵制不能完全自由地发挥应有的效能。因此有效浓度比理论浓度(c)要小,这个有效浓度就是活度 a ,

$$a_{\text{B}} = \gamma_{\text{B}} \cdot \frac{b_{\text{B}}}{b^{\ominus}} \quad \text{或} \quad a_{\text{B}} = \gamma_{\text{B}} \cdot \frac{c_{\text{B}}}{c^{\ominus}}$$

2. 离子强度和活度因子

电解质溶液中离子之间的相互作用受粒子的浓度与电荷影响,这种影响可用离子强度(I)表示。

$$I \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 \quad \text{或} \quad I \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

活度因子 $\gamma_{\pm}$ 与离子强度 I 的关系,当 $I < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_{+} \cdot Z_{-}| \sqrt{I}$ 。

【章后习题及解答】

1. 在 90 g 质量分数为 0.15 的 NaCl 溶液中加入 10 g 水或 10 g NaCl, 分别计算用这两种方法配制的 NaCl 溶液中 NaCl 的质量分数。

解: 加入 10 g 水后, NaCl 的质量分数为:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{总}} + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90 \times 0.15}{90 + 10} = 0.135$$

加入 10 g NaCl 后, NaCl 的质量分数为:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m_1(\text{NaCl}) + m_2(\text{NaCl})}{m_{\text{总}} + m_2(\text{NaCl})} = \frac{90 \times 0.15 + 10}{90 + 10} = 0.235$$

2. 25℃时, 将 50 mL 水与 150 mL 乙醇混合, 所得乙醇溶液的体积为 193 mL。试计算此乙醇溶液中乙醇的体积分数。

解: 乙醇的体积分数为:

$$\varphi(\text{乙醇}) = \frac{V(\text{乙醇})}{V(\text{H}_2\text{O}) + V(\text{乙醇})} = \frac{150}{50 + 150} = 0.75$$

3. 2 mL 血浆中含 2.4 mg 血糖, 计算该血浆中血糖的质量浓度。

解:

$$\rho = \frac{m(\text{血糖})}{V(\text{血浆})} = \frac{2.4}{2.0 \times 10^{-3}} = 1.2 \times 10^3 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 1.2 (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

4. 静脉注射用 KCl 溶液的极限质量浓度是 $2.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 如果在 250 mL 葡萄糖溶液中加入 1 安瓿(10 mL) $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液。所得混合溶液中 KCl 的质量浓度是否超过了极限值?

解: 混合溶液中 KCl 的质量分数为:

$$\rho(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{V(\text{溶液})} = \frac{100 \times 0.010}{0.250 + 0.010} = 3.8 (\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) > 2.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

所得混合溶液中 KCl 的质量浓度超过极限值。

5. 正常人血浆中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度分别是 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $27 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 化验测得某患者血浆中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的质量浓度分别是 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试通过计算判断该患者血浆中这两种离子的浓度是否正常。

解: 该病人血浆中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度分别为:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{\rho(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca}^{2+})} = \frac{300}{40} = 7.5 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{\rho(\text{HCO}_3^-)}{M(\text{HCO}_3^-)} = \frac{1.0}{61} = 1.6 \times 10^{-2} (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

该病人血浆中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 离子浓度均不正常。

6. 某患者需用 500 mL $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液, 若用 500 g $\cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液和 50 g $\cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液进行配制, 需要这两种溶液各多少毫升?

解: 若需要 500 g $\cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液和 50 g $\cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液的体积分别为 V_1 和 V_2 。则有:

$$\begin{cases} 500 \times V_1 + 50 \times V_2 = 100 \times 0.50 \\ V_1 + V_2 = 0.50 \end{cases}$$

解得: $V_1 = 0.056 \text{ (L)} = 56 \text{ (mL)}$, $V_2 = 500 - 56 = 444 \text{ (mL)}$

7. 某患者需补充 0.05 mol Na^+ , 应补充多少克 NaCl ? 如果采用生理盐水(质量浓度是 $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)进行补 Na^+ , 需要多少毫升生理盐水?

解: 应补 NaCl 的质量为:

$$m(\text{NaCl}) = n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) = n(\text{Na}^+) \cdot M(\text{NaCl}) = 0.050 \times 58.5 = 2.93 \text{ (g)}$$

所需生理盐水的体积为:

$$V(\text{盐水}) = \frac{m(\text{NaCl})}{\rho(\text{盐水})} = \frac{2.93}{9.0} = 0.325 \text{ (L)} = 325 \text{ (mL)}$$

8. 在 298.15 K 时, 质量分数为 9.47% 的稀 H_2SO_4 溶液的密度为 $1.06 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 在该温度下纯水的密度为 $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。试计算:

(1) H_2SO_4 的质量摩尔浓度;

(2) H_2SO_4 的溶液的物质的量浓度;

(3) H_2SO_4 的摩尔分数。

解: (1) 设取 100 g 该溶液, 则 H_2SO_4 的质量摩尔浓度为

$$b(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{m(\text{溶液}) \times 9.47\%}{98}}{m(\text{溶液}) \times (1 - 9.47\%) \times 10^{-3}} = 1.07 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

(2) H_2SO_4 的溶液的物质的量浓度为:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\frac{m(\text{溶液})}{d(\text{溶液})}} = \frac{\frac{m(\text{溶液}) \times 9.47\%}{98}}{\frac{m(\text{溶液})}{1.06 \times 10^3} \times 10^{-3}} = 1.02 \times 10^3 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

(3) H_2SO_4 的摩尔分数为:

$$\begin{aligned} x(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{m(\text{溶液}) \times 9.47\%}{98}}{\frac{m(\text{溶液}) \times 9.47\%}{98} + \frac{m(\text{溶液}) \times (1 - 9.47\%)}{18}} \\ &= 1.89 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

9. 某由两种组分组成的溶液, 若用 x_B 代表溶质 B 的摩尔分数, b_B 代表溶质 B 的质量摩尔浓度, c_B 代表溶质 B 的物质的量浓度。

(1) 试证明这三种组成标度之间有如下关系:

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho - c_B (M_B - M_A)} = \frac{b_B M_A}{1.0 + b_B M_A}$$

式中: ρ 为溶液的密度; M_A 和 M_B 分别为溶剂 A 和溶质 B 的摩尔质量。

(2) 证明当溶液很稀时, 有如下关系:

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho_A} = b_B M_A$$

式中: ρ_A 为溶剂 A 的密度。

(3) 说明为什么摩尔分数、质量摩尔浓度与温度无关, 而物质的量浓度却与温度有

关?

证明:(1)由摩尔分数定义:

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{c_B V(\text{溶液})}{c_B V(\text{溶液}) + \frac{[V(\text{溶液})\rho - c_B V(\text{溶液})M_B]}{M_A}}$$

$$= \frac{c_B}{c_B + \frac{\rho - c_B M_B}{M_A}} = \frac{c_B M_A}{c_B M_A + \rho - c_B M_B} = \frac{c_B M_A}{\rho - c_B (M_B - M_A)}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{\frac{n_B}{m_A}}{\frac{n_B}{m_A} + \frac{n_A}{m_A}} = \frac{b_B}{b_B + \frac{1}{M_A}} = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A}$$

(2)当溶液很稀时, $c_B \rightarrow 0$, $\rho \rightarrow \rho_A$, $b_B \rightarrow 0$ 。则:

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho - c_B (M_B - M_A)} = \frac{c_B M_A}{\rho_A}$$

$$x_B = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A} = b_B M_A$$

(3)由于质量和摩尔质量均与温度无关,故物质的量与温度无关,所以 $\frac{dx}{dT} = 0$, $\frac{db}{dT} = 0$ 即 b 和 x 与温度无关。而溶液的体积与温度有关,当温度升高时,溶液的体积增大。所以物质的量浓度与温度有关,即 $\frac{dx}{dT} \neq 0$ 。

10. 25℃时水的蒸气压为 133.3 Pa,若某甘油水溶液中甘油的质量分数为 0.100,则该溶液的蒸气压为多少?

解:25℃时,质量分数为 0.100 的甘油水溶液 $m(\text{溶液}) = 1.0 \text{ g}$ 的蒸气压为:

$$p = p^0(\text{H}_2\text{O}) \cdot x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p^0(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{甘油})}$$

$$= \frac{133.3 \times \frac{m(\text{溶液}) \times (1 - 0.100)}{18}}{\frac{m(\text{溶液}) \times (1 - 0.100)}{18} + \frac{m(\text{溶液}) \times 0.100}{92}} = 130.5 (\text{Pa})$$

11. 从某种植物中分离出一种未知结构的有抗白细胞增多症的生物碱,为了测定其相对分子质量,将 19.0 g 的该物质溶于 100 g 水中,测得溶液的凝固点降低了 0.220 K。计算该生物碱的相对分子质量。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解:利用凝固点降低进行计算:

$$M_B = \frac{K_f \cdot m_B}{m_A \cdot \Delta T_f} = \frac{1.86 \times 19.0}{100 \times 10^{-3} \times 0.220} = 1.6 \times 10^3 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

该物质的相对分质量为: 1.6×10^3 。

12. 有几种昆虫能够耐寒,是由于这些昆虫的血液中含有大量的甘油。已知某种寄生黄蜂的血液中甘油的质量分数大约为 0.30,试估算这种黄蜂的血液的凝固点。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解:这种黄蜂的血液凝固点降低为:

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= K_f \cdot b_{\text{甘油}} = \frac{K_f \times \frac{m_{\text{血液}} \times w_{\text{甘油}}}{M_{\text{甘油}}}}{m_{\text{血液}} \times (1 - w_{\text{甘油}})} = \frac{K_f \times w_{\text{甘油}}}{M_{\text{甘油}} \times (1 - w_{\text{甘油}})} \\ &= \frac{1.86 \times 0.30}{92 \times 10^{-3} \times (1 - 0.30)} = 8.7 (\text{K})\end{aligned}$$

这种黄蜂的血液凝固点约为 $T_f = T_f^0 - \Delta T_f = 0^\circ\text{C} - 8.7^\circ\text{C} = -8.7^\circ\text{C}$ 。

13. 人体血浆的凝固点为 272.59 K, 计算在正常体温下血浆的渗透压力。已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解:人体血浆的质量渗透摩尔浓度为:

$$b_{\text{os}} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{273.15 - 272.59}{1.86} = 0.301 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

正常体温下血浆的渗透压力为:

$$\Pi = c_{\text{os}} RT = \frac{b_{\text{os}} \cdot c^\ominus}{b^\ominus} RT = \frac{0.301 \times 1.0 \times 10^3}{1.0} \times 8.314 \times 310.15 = 7.76 \times 10^5 (\text{Pa}) = 776 (\text{kPa})。$$

14. 蛙肌细胞内液的渗透浓度为 $240 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若把蛙肌细胞分别置于质量浓度分别为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中, 将各呈什么形态?

解: $10, 7, 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液渗透浓度分别为:

$$c_{\text{os1}}(\text{NaCl}) = 2 \times \frac{\rho(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = 2 \times \frac{10}{58.5} = 0.342 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 342 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c_{\text{os2}}(\text{NaCl}) = 2 \times \frac{\rho(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = 2 \times \frac{7}{58.5} = 0.240 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 240 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c_{\text{os3}}(\text{NaCl}) = 2 \times \frac{\rho(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = 2 \times \frac{3}{58.5} = 0.103 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 103 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

与蛙肌细胞内液相比较, $10, 7, 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液渗透浓度分别为高渗、等渗和低渗溶液。若将蛙肌细胞分别置于 $10, 7, 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中, 蛙肌细胞的形态分别为皱缩、正常和膨胀。

15. 把 $100 \text{ mL } 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 生理盐水和 $100 \text{ mL } 50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液混合, 与血浆相比较, 此混合溶液是高渗溶液、低渗溶液还是等渗溶液?

解:混合溶液的渗透浓度为:

$$\begin{aligned}c_{\text{os}} &= c_{\text{os}}(\text{NaCl}) + c(\text{葡萄糖}) = 2 \times \frac{9 \times 100}{58.5 \times (100 + 100)} + \frac{50 \times 100}{180 \times (100 + 100)} \\ &= 0.293 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 293 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})\end{aligned}$$

正常血浆的渗透为 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与血浆相比较, 此混合溶液为等渗溶液。

16. 树身内部树汁的上升是由渗透压力差造成的。若树汁为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 糖溶液, 树汁小管外部水溶液的渗透浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知 10.2 cm 水柱产生的压力为 1.0 kPa , 试估算 20°C 时树汁上升的高度。

解:渗透压力差为:

$$\Delta \Pi = \Delta c_{\text{os}} RT = (0.20 - 0.01) \times 10^3 \times 8.314 \times 293.15 = 4.63 \times 10^5 (\text{Pa})$$

293.15K 时树汁上升的高度为: