

课后答案网，用心为你服务！



[大学答案](#) --- [中学答案](#) --- [考研答案](#) --- [考试答案](#)

最全最多的课后习题参考答案，尽在课后答案网 (www.khdaw.com)！

Khdaw团队一直秉承用心为大家服务的宗旨，以关注学生的学习生活为出发点，
旨在为广大学生朋友的自主学习提供一个分享和交流的平台。

爱校园 (www.aimixiaoyuan.com) 课后答案网 (www.khdaw.com) 淘答案 (www.taodaan.com)

第1章 原子结构与元素周期表

3. 多电子原子中，当量子数 $n=4$ 时，有几个能级？各能级有几个轨道？最多能容纳多少个电子？

$n=4$ 时有 4 个能级，它们分别是 4s、4p、4d 和 4f，每个 4s 能级有 1 个轨道，每个 4p 能级有 3 个轨道，每个 4d 能级有 5 个轨道，4f 有 7 个轨道。每个轨道上最多可以容纳 2 个电子，把所有轨道填满最多可以容纳 32 个电子。

4. 写出具有电子构型为 $1s^22s^22p^3$ 的原子中各电子的全套量子数。

$(2.1.-1.\frac{1}{2})$ 、 $(2.1.0.\frac{1}{2})$ 、 $(2.1.1.\frac{1}{2})$ 、 $(2.0.0.\frac{1}{2})$ 、 $(2.0.0.-\frac{1}{2})$ 、 $(1.0.0.\frac{1}{2})$ 、
 $(1.0.0.-\frac{1}{2})$

5. 写出原子序数分别为 13、19、27、33 元素的原子的电子排布式，并指出它们各属于哪一区、哪一族、哪一周期？

原子序数	电子排布式	区	族	周期
13	$[Ne]3s^23p^1$	P	IIIA	3
19	$[Ar]4s^1$	S	I A	4
27	$[Ar]3d^74s^2$	d	VIB	4
33	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	P	V A	4

6. 从下列原子的价电子层结构，推断元素的原子序数，它在周期表中哪一区、族和周期以及最高氧化态。

$4s^2$ $3d^24s^2$ $4s^24p^3$

价电子结构	原子序数	周期数	族数	区	最高氧化态
$4s^2$	20	四	II A	s	+2
$3d^24s^2$	22	四	IVB	d	+4
$4s^24p^3$	33	四	V A	p	+5

7. 具有下列电子构型的元素位于周期表哪一区？是金属还是非金属？

ns^2 ns^2np^6 $(n-1)d^5ns^2$ $(n-1)d^{10}ns^1$

电子构型	区	
ns^2	$n \geq 2, s$	$n=1, p$

$ns^2 np^6$	p	稀有气体
$(n-1)d^5 ns^2$	d	过渡金属
$(n-1)d^{10} ns^1$	d	过渡金属

8. 已知元素 A 的原子，电子最后布入 3d 轨道，最高氧化态为 4；元素 B 的原子，电子最后布入 4p 轨道，最高氧化态为 5。回答下列问题：

- ① 写出 A、B 两元素原子的电子排布式；
- ② 根据电子排布，指出它们在周期表中的位置（周期、族、区）。

答：

元素	电子构型	周期	族	区
A Ti	[Ar]4s ² 3d ²	四	IVB	d
B Ga	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	四	V A	p

第2章 分子结构

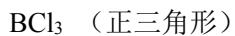
@@@@1. 根据价键理论，写出下列分子的价键结构式：



答：

F_2	$:\ddot{\text{F}}:\ddot{\text{F}}:$
H_2S	
N_2	
NH_3	

2. 根据下列分子的空间构型，推断中心原子的杂化类型，并简要说明它们的成键过程。



答： SiH_4 : sp^3 杂化，硅原子的基态价层电子构型为 $3s^23p^2$ ，进行 sp^3 杂化，形成四个能量相等的 sp^3 杂化轨道，硅原子利用这四个各带有一个电子的 sp^3 杂化轨道分别与四个氢原子的 $1s$ 轨道重叠，形成具有正四面体结构的 SiH_4 分子。

HgCl_2 : HgCl_2 分子是直线型，成键时，汞的 $6s$ 轨道上的电子激发到 $6p$ 轨道上，发生 sp 杂化。

BCl_3 : B 原子的基态价层电子构型为 $2s^22p^1$ ，成键时，B 原子的一个 $2s$ 电子被激发到 $2p$ 轨道上，成为 $2s^12p^2$ 。与此同时，B 原子的一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道进行杂化形成三个能量相等的 sp^2 杂化轨道。B 原子的这三个杂化轨道分别与三个 Cl 原子的 $3p$ 轨道重叠，形成具有平面三角形结构的分子。

CS_2 : sp 杂化，C 原子发生 sp 杂化，两个杂化轨道分别与 S 原子的 $3p$ 轨道键合。

3. 用杂化轨道理论，推测下列分子的中心原子的杂化类型，并预测分子或离子的几何构型。



答：

分子或离子	杂化类型	几何构型
SbH ₃	不等性 sp ³ 杂化	三角锥型
BeH ₂	sp 杂化	直线型
BI ₃	sp ² 杂化	平面三角型
SiCl ₄	sp ³ 杂化	正四面体型
NH ₄ ⁺	sp ³ 杂化	正四面体型
H ₂ Te	不等性 sp ³ 杂化	V 型
CH ₃ Cl	不等性 sp ³ 杂化	四面体型
CO ₂	sp 杂化	直线型

4. 通过杂化轨道理论比较下列分子或离子的键角的大小：



答：

HgCl ₂	直线型	180°
BF ₃	平面三角型	120°
PCl ₄ ⁺	正四面体型	109.5°
NH ₃	三角锥体型	107°
H ₂ S	V 型	104°

键角有小到大排列： H₂S, NH₃, PCl₄⁺, BF₃, HgCl₂

5. 用价层电子对互斥理论预测下列分子或离子的几何构型。



答：

分子式	价层电子对数目	分子类型	几何构型
OF ₂	4	AX ₂ E ₂	V 型
XeF ₂	5	AX ₂ E ₃	直线型

AsF ₅	5	AX ₅	三角双锥体型
IO ₆ ⁵⁻	6	AX ₆	八面体型
PO ₄ ³⁻	4	AX ₄	正四面体型
NF ₃	4	AX ₃ E	三角锥体型
SF ₆	6	AX ₆	八面体型
XeO ₄	4	AX ₄	正四面体型

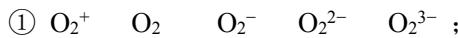
6. 列出下列分子或离子的分子轨道表示式，计算它们的键级，并预测分子的稳定性及其磁性。



答：

分子式	分子轨道表示式	键级	稳定性	磁性
Li ₂	[KK(σ _{2s}) ²]	1	稳定	反磁性
Be ₂	[KK(σ _{2s}) ² (σ * _{2s}) ²]	0	不存在	
B ₂	[KK(σ _{2s}) ² (σ * _{2s}) ² (π _{2py}) ¹ (π _{2pz}) ¹]	1	稳定存在	顺磁性
C ₂	[KK(σ _{2s}) ² (σ * _{2s}) ² (π _{2py}) ² (π _{2pz}) ²]	2	稳定	反磁性
N ₂ ⁺	[KK(σ _{2s}) ² (σ * _{2s}) ² (π _{2py}) ² (π _{2pz}) ² (σ _{2px}) ¹]	2.5	稳定	顺磁性
O ₂ ²⁻	[KK(σ _{2s}) ² (σ * _{2s}) ² (σ _{2px}) ² (π _{2py}) ² (π _{2pz}) ² (π _{2py} *) ² (π _{2pz} *) ²]	1	稳定	反磁性
F ₂	[KK(σ _{2s}) ² (σ * _{2s}) ² (σ _{2px}) ² (π _{2py}) ² (π _{2pz}) ² (π _{2py} *) ² (π _{2pz} *) ²]	1	稳定	反磁性

7. 比较下列物质的稳定性。



答：① O₂⁺: 分子轨道表示式为 [KK(σ _{2s})² (σ *_{2s})² (σ _{2px})² (π _{2py})² (π _{2pz})² (π _{2py}*)¹]，键级是 2.5

O₂: 分子轨道表示式为 [KK(σ _{2s})² (σ *_{2s})² (σ _{2px})² (π _{2py})² (π _{2pz})² (π _{2py}*)¹ (π _{2pz}*)¹]，键级是 2

O_2^- : 分子轨道表示式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2py}^*)^2 (\pi_{2pz}^*)^1]$, 键级是 1.5

O_2^{2-} : 分子轨道表示式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2py}^*)^2 (\pi_{2pz}^*)^2]$, 键级是 1

O_2^{3-} : 分子轨道表示式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2py}^*)^2 (\pi_{2pz}^*)^2 (\sigma_{2px}^*)^1]$, 键级是 0.5

稳定性由大到小排列为: $O_2^+ \quad O_2 \quad O_2^- \quad O_2^{2-} \quad O_2^{3-}$

② B_2^+ : 分子轨道表示式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^1]$, 键级是 0.5

B_2 : 分子轨道表示式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^1 (\pi_{2pz})^1]$, 键级是 1

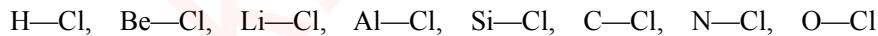
B_2^- : 分子轨道表示式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^1]$, 键级是 1.5

稳定性由大到小排列为: $B_2^- \quad B_2 \quad B_2^+$

8. 用分子轨道理论解释为何 N_2 的离解能比 N_2^+ 的离解能大, 而 O_2 的离解能却比 O_2^+ 的离解能小?

答: N_2 分子的电子排布式 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2px})^2]$, 键级是 3, N_2^+ 的电子排布式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2px})^1]$, 键级是 2.5, N_2 的键级比 N_2^+ 的大, 故 N_2 比 N_2^+ 稳定, 离解能也较大。 O_2 的电子排布式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2py}^*)^1 (\pi_{2pz}^*)^1]$, 键级是 2, O_2^+ 的电子排布式为 $[KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\pi_{2py}^*)^1]$, 键级是 2.5, O_2^+ 键级较大, 故 O_2^+ 更稳定, 离解能较大。

9. 试用电负性估计下列键的极性顺序:



答:

化学键	前一元素电负性	Cl 的电负性	$ \Delta $
H—Cl	2.1	3.0	0.9
Be—Cl	1.5	3.0	1.5
Li—Cl	1.0	3.0	2
Al—Cl	1.5	3.0	1.5
Si—Cl	1.8	3.0	1.2
C—Cl	2.5	3.0	0.5
N—Cl	3.0	3.0	0
O—Cl	3.5	3.0	0.5

这些化学键的极性由大到小排列为: $Li—Cl > Be—Cl = Al—Cl > Si—Cl > H—Cl > O—Cl =$

C—Cl> N—Cl

10. 已知下列分子的偶极矩

$$\text{HF} \quad 6.47 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$\text{HCl} \quad 3.60 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$\text{HBr} \quad 2.60 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$\text{HI} \quad 1.27 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

设它们的极上电荷分别为 $q(\text{HF})=7.03 \times 10^{-20} \text{ C}$, $q(\text{HCl})=2.83 \times 10^{-20} \text{ C}$, $q(\text{HBr})=1.84 \times 10^{-20} \text{ C}$, $q(\text{HI})=7.89 \times 10^{-21} \text{ C}$ 。求它们的偶极长度，并比较它们的极性大小。

答：分子的偶极矩公式： $\mu = ql$, μ ——分子的偶极矩， q ——正负电荷中心的电量， l ——两中心的距离。

$$\text{HF: } l = \frac{6.47 \times 10^{-30}}{7.03 \times 10^{-20}} \text{ m} = 9.20 \times 10^{-11} \text{ m}$$

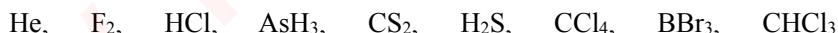
$$\text{HCl: } l = \frac{3.60 \times 10^{-30}}{2.83 \times 10^{-20}} \text{ m} = 1.27 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{HBr: } l = \frac{2.60 \times 10^{-30}}{1.84 \times 10^{-20}} \text{ m} = 1.41 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{HI: } l = \frac{1.27 \times 10^{-30}}{7.89 \times 10^{-20}} \text{ m} = 1.61 \times 10^{-10} \text{ m}$$

分子极性由大到小排列 HF>HCl>HBr>HI

11. 判断下列分子的极性



答：极性分子： HCl, AsH₃, H₂S, CHCl₃

非极性分子： He, F₂, CS₂, CCl₄, BBr₃

12. 在下列情况下，要克服哪种类型的作用力：

- ① 冰融化；
- ② 食盐溶于水中；
- ③ MgCO₃ 分解为 MgO；
- ④ 硫磺粉溶于 CCl₄ 中。

答：冰融化要克服色散力、取向力、诱导力以及氢键等作用力；食盐溶于水中要克服离子键的作用力；MgCO₃ 分解为 MgO 要克服共价键的作用力；硫磺粉溶于 CCl₄ 中要克服色散力。

13. 下列物质中存在哪些分子间力：

- ① 液态水；
- ② 氨水；
- ③ 酒精水溶液；
- ④ 碘的四氯化碳溶液；
- ⑤ 碘的酒精溶液；
- ⑥ 硫化氢水溶液。

答：

物质	存在的分子间力
液态水	色散力、取向力、诱导力、氢键
氨水	色散力、取向力、诱导力、氢键
酒精水溶液	色散力、取向力、诱导力、氢键
碘的四氯化碳溶液	色散力
碘的酒精溶液	色散力、取向力、诱导力、氢键
硫化氢水溶液	色散力、取向力、诱导力、氢键

14. 预测下列各组物质的熔、沸点高低：

- ① CH_4 CCl_4 CBr_4 CI_4 ;
- ② H_2O H_2S ;
- ③ CH_4 SiH_4 GeH_4 ;
- ④ He Ne Ar Kr 。

答：① $\text{CI}_4 > \text{CBr}_4 > \text{CCl}_4 > \text{CH}_4$

② $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$

③ $\text{GeH}_4 > \text{SiH}_4 > \text{CH}_4$

④ $\text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$

第3章 晶体结构

1. 填写下表

物 质	晶格结点上质点	质点间作用力	晶格类型	预言熔点高低
MgCl ₂	正、负离子, Mg ²⁺ 、Cl ⁻	离子键	离子晶体	高
O ₂	O ₂ 分子	色散力	分子晶体	低
SiC	Si、C原子	共价键	原子晶体	较高
HF	HF分子	色散力、诱导力、取向力、氢键	分子晶体	低
H ₂ O	H ₂ O分子	色散力、诱导力、取向力、氢键	分子晶体	低
MgO	Mg ²⁺ 、O ²⁻ 离子	离子键	离子晶体	高

2. 试推测下列物质中何者熔点高? 何者熔点低?

- ① NaCl KBr KCl MgO
 ② N₂ Si NH₃

答: ①这些物质都是离子化合物, 离子键越短, 离子键越强, 熔点越高, 反之熔点越低, MgO

离子键最短, KBr离子键最长, 所以MgO熔点最高, KBr熔点最低。

②Si是原子晶体, 它的熔点最高, N₂、NH₃都是分子晶体, 分子晶体主要靠范德华力结合在一起, 摩尔质量越大, 范德华力越大, 但是NH₃之间还存在氢键, 氢键比范德华力要大得多, 所以N₂的熔点最小。

3. 结合下列物质讨论键型的过渡。



答: Cl₂是由共价键结合起来的非极性分子, 键的共价性最强。NaF由离子键结合在一起, 键的极性最强。HCl分子中的化学键虽然还是共价键, 但是由于H、Cl电负性相差较大, 电子对偏离较大, 已经具有一定的离子键的性质。AgI中的化学键已经处于离子键和共价键的过渡状态, 属于过渡键型。

4. 已知各离子的半径如下:

离子	Na ⁺	Rb ⁺	Ag ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	I ⁻	O ²⁻
离子半径 / pm	95	148	126	99	181	216	140

根据半径比规则，试推算RbCl, AgCl, NaI, CaO的晶体构型。

答：

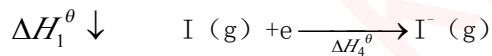
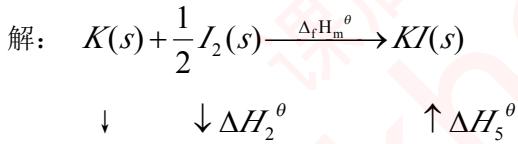
物质	r^+ / r^-	晶体构型
RbCl	0.818	CsCl 型
AgCl	0.696	NaCl 型
NaI	0.440	NaCl 型
CaO	0.707	NaCl 型

5. 试推测下列物质分别属于哪一类晶体

物质	B	LiCl	BCl ₃
熔点/ °C	2300	605	-107.3

答：B是原子晶体，LiCl是离子晶体，BCl₃是分子晶体。

6. 已知KI 的晶格能 $U=649 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, K的升华热 $\Delta_s H^\theta=90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, K的电离能 $I_1=418.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, I₂ 的键(理)解能 $D^\theta(\text{I—I})=152.549 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, I₂的升华热 $\Delta_s H^\theta=62.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, I的电子亲和能 $Y=295.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求KI的生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ 。



$$\Delta_f H_m^\theta = \Delta H_1^\theta + \Delta H_2^\theta + \Delta H_3^\theta + \Delta H_4^\theta + \Delta H_5^\theta$$

$$= \Delta_s H^\theta (\text{K}) + 0.5 D^\theta(\text{I—I}) + 0.5 \Delta_s H^\theta (\text{I}_2) + I_1 - Y - U$$

$$= 90 + 0.5 \times 62.4 + 0.5 \times 152.549 + 418.9 - 295.29 - 649$$

$$= -327.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

7. 写出下列各种离子的电子分布式，并指出它们各属于何种离子电子构型？



答:

离子类型	电子排布式	电子构型	离子类型	电子排布式	电子构型

Fe^{3+}	[Ar]3d ⁵	9-17 电子构型	S^{2-}	[Ar]	8 电子构型
Ag^+	[Kr]4d ¹⁰	18 电子构型	Pb^{2+}	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	18+2 电子构型
Ca^{2+}	[Ar]	8 电子构型	Pb^{4+}	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰	18 电子构型
Li^+	[He]	2 电子构型	Bi^{3+}	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	18+2 电子构型
Br^-	[Kr]	8 电子构型			

8. MgSe 和 MnSe 的离子间距离均为0.273nm，但Mg²⁺ Mn²⁺的离子半径又不相同，如何解释此事实？

答：Mn²⁺属于9—17电子构型，Mg²⁺属于8电子构型，Mn²⁺的极化作用和变形作用都比Mg²⁺大。

9. 试用离子极化作用解释二元化合物（AB型）中，由于离子间相互极化作用的加强，晶体构型由CsCl型→NaCl 型→ ZnS型→分子晶体的转变，以及相应的配位数变化。

答：Cs⁺虽是18电子构型，但Cs⁺半径比Na⁺大得多，极化作用较弱，配位数为8。Na⁺极化能力强，NaCl核间距离缩小程度较大，配位数是6。Zn²⁺为18电子构型，电荷数也较高，极化作用很强，8电子构型的S²⁻半径很大，变形性大，离子键共价程度很高，晶体由离子晶体向分子晶体过渡，配位数变为4。

10. 试用离子极化的观点解释：

- ① KCl, CaCl₂的熔点、沸点高于GeCl₄;
- ② ZnCl₂的熔点、沸点低于CaCl₂;
- ③ FeCl₃的熔点、沸点低于FeCl₂。

答：①K⁺、Ca²⁺的极化作用比Ge⁴⁺弱，GeCl₄中离子键的共价程度较高，故GeCl₄熔点、沸点比前两者低。

②Zn²⁺是18电子构型，Ca²⁺是8电子构型，锌离子的极化作用和变形性都比钙离子大，所以ZnCl₂有较低的熔点、沸点。

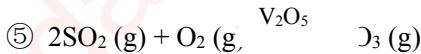
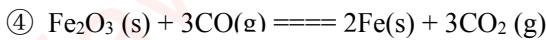
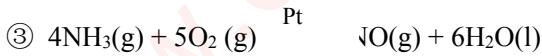
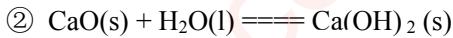
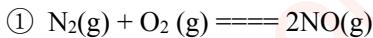
③Fe³⁺比Fe²⁺电荷高、半径小，极化作用较强，所以FeCl₃的熔点、沸点低于FeCl₂。

11. MgO和BaO的晶格都是NaCl型，为什么MgO的熔点和硬度比BaO的高？

答：Mg²⁺半径比Ba²⁺的小，MgO晶格能大，因此MgO的熔点和硬度比BaO的高。

第4章 化学反应速率和化学平衡

1. 计算下列反应的 $\Delta_rH_m^\ominus$, $\Delta_rS_m^\ominus$ 。



答: ① $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$

$$\Delta_rH_m^\ominus = 2\Delta_fH_m^\ominus (NO, g) = 2 \times 90.25 = 180.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus = 2S_m^\ominus (NO) - S_m^\ominus (O_2) - S_m^\ominus (N_2) = 2 \times 210.761 - 191.61 - 205.138 = 24.774 \text{ J}$$

② $CaO(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca(OH)_2(s)$

$$\begin{aligned} \Delta_rH_m^\ominus &= \Delta_fH_m^\ominus (Ca(OH)_2) - \Delta_fH_m^\ominus (H_2O, l) - \Delta_fH_m^\ominus (CaO) = -986.09 + 285.830 + 635.09 \\ &= -65.17 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus = S_m^\ominus (Ca(OH)_2) - S_m^\ominus (H_2O, l) - S_m^\ominus (CaO) = 83.39 - 69.91 - 39.75 = -26.27 \text{ kJ/mol}$$

③ $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(l)$

$$\begin{aligned} \Delta_rH_m^\ominus &= 4\Delta_fH_m^\ominus (NO) + 6\Delta_fH_m^\ominus (H_2O, l) - 4\Delta_fH_m^\ominus (NH_3) \\ &= 4 \times 90.25 + 6 \times (-285.83) - 4 \times (-46.11) = -1169.54 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus = 6S_m^\ominus (H_2O, l) + 4S_m^\ominus (NO) - 4S_m^\ominus (NH_3) - 5S_m^\ominus (O_2)$$

$$= 6 \times 69.91 + 4 \times 210.761 - 4 \times 192.45 - 5 \times 205.138 = -532.986 \text{ J.mol}^{-1}.k^{-1}$$

④ $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightleftharpoons 2Fe(s) + 3CO_2(g)$

$$\begin{aligned} \Delta_rH_m^\ominus &= 3\Delta_fH_m^\ominus (CO_2) - 3\Delta_fH_m^\ominus (CO) - \Delta_fH_m^\ominus (Fe_2O_3) \\ &= 3 \times (-393.509) - 3 \times (-110.525) + 824.2 = -24.752 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus = 3S_m^\ominus (CO_2) + 2S_m^\ominus (Fe) - 3S_m^\ominus (CO) - S_m^\ominus (Fe_2O_3)$$

$$= 3 \times 213.74 + 2 \times 27.28 - 3 \times 197.674 - 87.4 = 15.358 \text{ J.mol}^{-1}.k^{-1}$$

⑤ $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

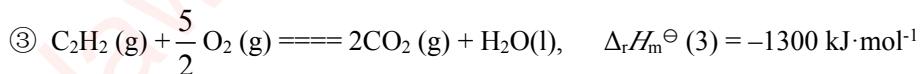
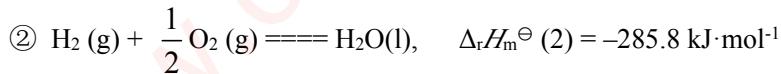
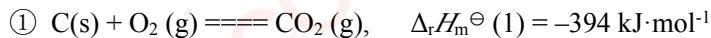
$$\begin{aligned} \Delta_rH_m^\ominus &= 2\Delta_fH_m^\ominus (SO_3, g) - 2\Delta_fH_m^\ominus (SO_2) \\ &= 2 \times (-395.72) - 2 \times (-296.830) \\ &= -197.780 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus = 2S_m^\ominus (SO_3, g) - 2S_m^\ominus (SO_2) - S_m^\ominus (O_2)$$

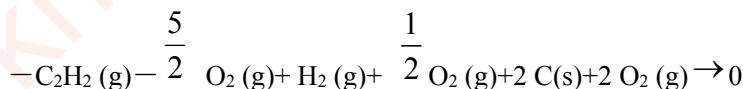
$$= 2 \times 256.76 - 2 \times 248.22 - 205.138$$

$$= -188.058 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$$

2. 已知下列反应的 $\Delta_rH_m^\ominus$, 求 C₂H₂ 的 $\Delta_fH_m^\ominus$ =?



答: $\textcircled{3} \times (-1) + \textcircled{2} + \textcircled{1} \times 2$ 得:

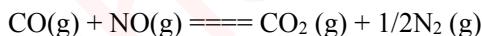


$$\Delta_fH_m^\ominus = \Delta_rH_m^\ominus (\textcircled{4}) = -\Delta_rH_m^\ominus (\textcircled{3}) + \Delta_rH_m^\ominus (\textcircled{2}) + 2\Delta_rH_m^\ominus (\textcircled{1})$$

$$= 1300 - 285.8 - 2 \times 394$$

$$= 226.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. 计算下列反应的 $\Delta_rH_m^\ominus$, $\Delta_rG_m^\ominus(298K)$ 和 $\Delta_rS_m^\ominus$, 并用这些数据讨论利用该反应净化汽车尾气中 NO 和 CO 的可能性。



$$\text{解: } \Delta_rH_m^\ominus = \Delta_fH_m^\ominus (\text{CO}_2) - \Delta_fH_m^\ominus (\text{NO}) - \Delta_fH_m^\ominus (\text{CO})$$

$$= -393.509 - 90.25 + 110.525$$

$$= -373.234 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus = \Delta_fG_m^\ominus (\text{CO}_2) - \Delta_fG_m^\ominus (\text{NO}) - \Delta_fG_m^\ominus (\text{CO})$$

$$= -394.359 - 86.55 + 137.168$$

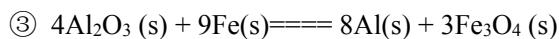
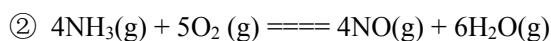
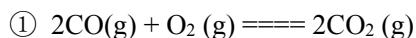
$$= -343.741 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus = S_m^\ominus (\text{CO}_2) + 1/2S_m^\ominus (\text{N}_2) - S_m^\ominus (\text{NO}) - S_m^\ominus (\text{CO})$$

$$= 213.74 + 1/2 \times 191.61 - 210.761 - 197.674$$

$$= -98.89 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$$

4. 计算下列反应的 $\Delta_rG_m^\ominus(298K)$, 并判断反应能否自发向右进行。



解：① $2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\text{(g)}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) &= 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) \\ &= 2 \times (-394.359) - 2 \times (-137.168) \\ &= -514.382 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

自发进行

② $4\text{NH}_3\text{(g)} + 5\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 4\text{NO(g)} + 6\text{H}_2\text{O(g)}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= 4\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}) + 6\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, g}) - 4\Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3) \\ &= 4 \times 86.55 + 6 \times (-228.572) - 4 \times (-16.45) \\ &= -959.432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

自发进行

③ $4\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + 9\text{Fe(s)} \rightleftharpoons 8\text{Al(s)} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) &= 3\Delta_f G_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 4\Delta_f G_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ &= 3 \times (-1015.4) - 4 \times (-1582.3) \\ &= 3283 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

不能自发进行

5. 反应 $\text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$ 在 298.15K 时能否自发进行？如不能自发进行，则需要在什么温度条件下才能自发进行？（不考虑 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 随温度的变化）

解： $\text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$

计算 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) &= 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) \\ &= 2 \times (-137.168) + 394.359 \\ &= 120.023 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{反应不能自发进行}\end{aligned}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2)$$

$$\begin{aligned}&= 2 \times (-110.525) + 393.509 \\ &= 172.459 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= 2S_m^\ominus(\text{CO}) - S_m^\ominus(\text{C}) - S_m^\ominus(\text{CO}_2) \\ &= 2 \times 197.674 - 5.74 - 213.74 \\ &= 175.868 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}\end{aligned}$$

不考虑 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 随温度的变化，反应可以自发进行，需要

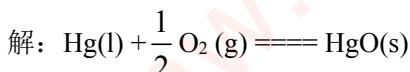
$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus < 0$$

$$\text{故 } T > \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = \frac{172.459}{175.868} \times 10^3 \text{ K} = 980.62 \text{ K}$$

需要在 980.62K 以上的温度下反应才可以自发进行

6. 试分别计算反应 $\text{Hg(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HgO(s)}$ 在 25°C, 600°C 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。并由计算

结果给出关于氧化汞热稳定性的结论。



$$T=298\text{K} \text{ 时: } \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus (\text{HgO}) = -90.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus (\text{HgO}) - 1/2 S_m^\ominus (\text{O}_2) - S_m^\ominus (\text{Hg, l}) \\ &= 71.1 - \frac{1}{2} \times 205.138 - 76.02 \\ &= -107.489 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{k}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (298\text{K}) = \Delta_f G_m^\ominus (\text{HgO}) = -58.409 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

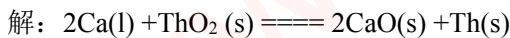
由此可见 HgO 是稳定的

$T=873\text{K}$ 时: 假设 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度变化而变化

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus (873\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= -90.46 - 873 \times (-107.489) \times 10^{-3} \\ &= 3.378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

此时 HgO 不稳定

7. 反应 $2\text{Ca(l)} + \text{ThO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CaO(s)} + \text{Th(s)}$ 在 $T=1373\text{K}$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus = -10.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T=1473\text{K}$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus = -8.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试估计 Ca(l) 能还原 $\text{ThO}_2(\text{s})$ 的最高温度。



由于 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 随温度变化很小, 此题中忽略不计

$$T_1=1373\text{K}: \Delta_r G_m^\ominus (1373\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus - T_1 \Delta_r S_m^\ominus \quad ①$$

$$T_2=1473\text{K}: \Delta_r G_m^\ominus (1473\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus - T_2 \Delta_r S_m^\ominus \quad ②$$

$$\text{联立} ① ② \text{ 解得: } \Delta_r H_m^\ominus = -39.156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta_r S_m^\ominus = -20.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{k}^{-1}$$

设 Ca(l) 还原 $\text{ThO}_2(\text{s})$ 的最高温度是 T

$$\Delta_r G_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus < 0, \Delta_r S_m^\ominus < 0$$

$$\text{所以 } T < \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = 39.156 / 20.9 = 1873.5 \text{ K}$$

8. 已知 H_2 和 Cl_2 生成 HCl 的反应速率与 $c(\text{H}_2)$ 成正比, 又与 $[c(\text{Cl}_2)]^{1/2}$ 成反比。写出反应的速率方程式。

解: $v = kC(H_2) [C(Cl_2)]^{0.5}$

9. 在一定的温度范围内, 反应 $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$ 为基元反应。

- ① 写出该反应的速率方程式;
- ② 其它条件不变, 如果将容器的体积增加到原来的 2 倍, 反应速率如何变化?
- ③ 如果容器体积不变, 将 NO 的浓度增加到原来的 3 倍, 反应速率又将如何变化?

解: ① $v = kC(Cl_2) [C(NO)]^2$

② 体积增加到原来的 2 倍, 浓度则相应减少到原来的 0.5

$$v = k0.5C(Cl_2) [0.5C(NO)]^2 = 0.125kC(Cl_2) [C(NO)]^2$$

$$\text{③ } v = kC(Cl_2) [3C(NO)]^2 = 9kC(Cl_2) [C(NO)]^2$$

10. $A(g) \rightarrow B(g)$ 为二级反应。当 $c(A) = 0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其反应速率为 $1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

- ① 写出该反应的速率方程;
- ② 计算速率常数;
- ③ 温度不变时, 欲使反应速率加倍, A 的浓度应是多少?

解: $A(g) \rightarrow B(g)$

① 二级反应, 速率方程是: $v = k[c(A)]^2$, $v = 1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 $c(A) = 0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 代入方程中, 得 $k = 4.8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

所以 $v = 4.8[c(A)]^2$

② $k = 4.8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

③ $c(A) = 0.5\sqrt{2} = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

11. 在 660K 时, 反应 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ 的实验数据如下:

序号	起始浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		起始速率/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
	$c(NO)$	$c(O_2)$	
1	0.010	0.010	2.5×10^{-3}
2	0.010	0.020	5.0×10^{-3}
3	0.030	0.020	4.5×10^{-2}

写出该反应的动力学方程式, 并确定反应级数是多少。

解: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

设速率方程是 $v = k[c(\text{NO})]^a[c(\text{O}_2)]^b$

$$c_1(\text{O}_2) = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ 时 } v_1 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$c_2(\text{O}_2) = 0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ 时 } v_2 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_2/v_1 = [c_2(\text{O}_2)]^b/[c_1(\text{O}_2)]^b = 2^b = 2$$

所以 $b = 1$

$$c_1(\text{NO})/c_2(\text{NO}) = 1/3 \text{ 时}$$

$$v_1/v_2 = 5/45 = [c_1(\text{NO})]^a/[c_2(\text{NO})]^a = \left(\frac{1}{3}\right)^a$$

所以 $a = 2$

反应级数 $n = a+b = 3$

所以此反应是 3 级反应

12. 设某反应的温度在室温下升高 10°C , 反应的速率增加 1 倍, 问该反应的活化能是多少?

$$\text{解: } v_1/v_2 = k_1/k_2 = 1/2 = \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}\right)$$

$$\text{所以 } 0.5 = \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}\right)$$

$$\text{对上式两边去自然对数可得到 } \ln = \frac{E_a}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

$$T_1 = 298\text{K}, T_2 = 308\text{K}$$

$$\text{代入上式解得 } E_a = 52.885 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

13. 在 $T=298\text{K}$ 时, 反应 $2\text{N}_2\text{O}(g) \rightarrow 2\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g)$, $E_a = 240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若以 Cl_2 作为该反应的催化剂, 催化反应的 $E_a = 140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。问: 催化后反应速率提高了多少倍? 催化反应的逆反应活化能是多少?

$$\text{解: 由 } \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E_a}{2.303RT} \text{ 得: } \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{100 \times 10^3}{2.303 \times 8.31 \times 298} = 17.534$$

$$\text{所以 } \frac{k_2}{k_1} = 3.42 \times 10^{17}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus = E_{\text{正}} - E_{\text{逆}}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(O_2) + 2\Delta_f H_m^\ominus(N_2) - 2\Delta_f H_m^\ominus(N_2O) = -2 \times 82.05 = -164.1 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{正}} = 140 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{所以 } E_{\text{逆}} = 140 + 164.1 = 304.1 \text{ kJ/mol}$$

14. 密闭容器中 CO 和 H₂O 在某温度下反应



平衡时，设 c(CO)=0.1 mol·L⁻¹, c(H₂O)=0.2 mol·L⁻¹, c(CO₂)=0.2 mol·L⁻¹, 问此温度下反应的平衡常数 K[⊖]? 反应开始前反应物的浓度各是多少? 平衡时 CO 的转化率是多少?

解：平衡时各组分的分压根据公式 PV_i=n_iRT 计算可知：

$$P = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT \times 10^3$$

平衡时 H₂ 的浓度应该等于 CO₂ 的浓度，那么

$$P_{\text{CO}} = c_{\text{CO}} RT \times 10^3 = 0.1 RT \times 10^3$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}} RT \times 10^3 = 0.2 RT \times 10^3$$

$$P_{\text{CO}_2} = c_{\text{CO}_2} RT \times 10^3 = 0.2 RT \times 10^3$$

$$P_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2} RT \times 10^3 = 0.2 RT \times 10^3$$

对应的相对分压为：

$$[P_{\text{CO}}] = P_{\text{CO}}/P^\theta = 0.1 RT \times 10^3 / P^\theta$$

$$[P_{\text{H}_2\text{O}}] = P_{\text{H}_2\text{O}}/P^\theta = 0.2 RT \times 10^3 / P^\theta$$

$$[P_{\text{CO}_2}] = P_{\text{CO}_2}/P^\theta = 0.2 RT \times 10^3 / P^\theta$$

$$[P_{\text{H}_2}] = P_{\text{H}_2}/P^\theta = 0.2 RT \times 10^3 / P^\theta$$

$$K^\ominus = \frac{[P_{\text{CO}_2}][P_{\text{H}_2}]}{[P_{\text{H}_2\text{O}}][P_{\text{CO}}]}$$

$$= \frac{0.2 RT \times 10^3 / P^\theta \times 0.2 RT \times 10^3 / P^\theta}{0.2 RT \times 10^3 / P^\theta \times 0.1 RT \times 10^3 / P^\theta} = 2$$

从方程式可知，1 mol CO 可以生成 1 mol CO₂ 所以反应开始前反应物的浓度为：

$$c_{\text{CO}} = 0.1 + 0.2 = 0.3 \text{ mol·L}^{-1}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 + 0.2 = 0.4 \text{ mol·L}^{-1}$$

平衡时 CO 的转化率是：

$$\text{CO 的转化率} = \frac{0.2}{0.3} \times 100 = 66.7\%$$

15. 要使上例平衡时系统中 CO 的转化率为 80%，问反应前 CO 和 H₂O 的物质的量之比应为多少？

解：设开始时 CO 的浓度为 1 mol·L⁻¹, H₂O 的浓度为 x mol·L⁻¹

$$\text{平衡常数 } K = 2 = \frac{0.8 \times 0.8}{0.2 \times (x - 0.8)}, \text{ 解得 } x = 2.4$$

$$\text{所以反应前 CO 和 H}_2\text{O 的物质的量之比} = \frac{1}{2.4} = \frac{5}{12}$$

16. 已知反应 CO(g) + Cl₂(g) \rightleftharpoons COCl₂(g) 在密闭容器中进行，373K 时 $K^\ominus = 1.5 \times 10^8$ ，反应开始时 c(CO)=0.035 mol·L⁻¹, c(Cl₂)=0.027 mol·L⁻¹, c(COCl₂)=0 mol·L⁻¹。计算 373K 反应达平衡时各物质的分压及 CO 的转化率。

解：设平衡时 COCl₂ 的浓度 x mol·L⁻¹

$$\text{平衡常数 } K^\ominus = 1.5 \times 10^8 = \frac{x}{(0.035 - x)(0.027 - x)}$$

解得 x=0.027 或 0.035(舍)

$$\text{CO 的转化率: } \frac{0.027}{0.035} \times 100\% = 77.1\%$$

平衡时各物质的分压：

$$P_{\text{CO}} = c_{\text{CO}} RT \times 10^3 = (0.035 - 0.027) \times 8.314 \times 373 \times 10^3 \text{ Pa} = 24.8 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = c_{\text{Cl}_2} RT \times 10^3 = (0.027 - 0.035 \times 0.771) \times 8.31 \times 373 \times 10^3 \text{ Pa} = 0.046 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{COCl}_2} = c_{\text{COCl}_2} RT \times 10^3 = 0.035 \times 0.771 \times 8.31 \times 373 \times 10^3 \text{ Pa} = 83.6 \text{ kPa}$$

17. 已知反应 H₂(g) + I₂(g) \rightleftharpoons 2HI(g) 的 $K^\ominus(698\text{K}) = 54.5$ ，若将 2.0×10^{-3} mol H₂ 气, 5.0×10^{-2} mol I₂ 蒸气和 4.0×10^{-3} mol HI 气体放在 2L 的密闭容器中，试通过计算说明此时将有更多的 HI 气体生成，还是有更多的 HI 分解。

解：平衡时各物质的分压：

$$P_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2} RT \times 10^3 = 0.001 RT \times 10^3$$

$$P_{\text{I}_2} = c_{\text{I}_2} RT \times 10^3 = 0.025 RT \times 10^3$$

$$P_{\text{HI}} = c_{\text{HI}} RT \times 10^3 = 0.002 RT \times 10^3$$

对应的相对分压为：

$$[P_{\text{H}_2}] = P_{\text{H}_2}/P^\ominus = 0.001 RT \times 10^3 / P^\ominus$$

$$[P_{I_2}] = P_{I_2}/P^\theta = 0.025RT \times 10^3/P^\theta$$

$$[P_{HI}] = P_{HI}/P^\theta = 0.002RT \times 10^3/P^\theta$$

$$\text{反应商 } Q = \frac{[P_{HI}]^2}{[P_{H_2}][P_{I_2}]} = \frac{0.002}{0.025 \times 0.001} = 0.16 < K^\ominus(698K) = 54.5$$

所以反应向生成 HI 的方向进行，将由更多的 HI 气体生成。

18. 已知平衡反应: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ 。在 $T=4200K$ 时测得平衡系统中各气体的分压分别是: $p(N_2)=51\text{kPa}$, $p(O_2)=75\text{kPa}$, $p(NO)=6.9\text{kPa}$, 试问:

- ① $K^\ominus(4200K) = ?$
- ② 若将 N_2 、 O_2 和 NO 的分压均为 25kPa 的气体混合物加热至 $4200K$, 平衡时各气体的分压是多少?

$$\text{解: ① } K^\ominus(4200K) = \frac{[P(NO)/P^\theta]^2}{[P(O_2)/P^\theta][P(N_2)/P^\theta]} = \frac{6.9^2}{75 \times 51} = 0.0124$$

$$\text{② } Q(4200K) = \frac{[P(NO)/P^\theta]^2}{[P(O_2)/P^\theta][P(N_2)/P^\theta]} = \frac{25^2}{25 \times 25} = 1 > K^\ominus(4200K), \text{ 反应向逆方向}$$

进行。设平衡时 NO 转化了 $2x$, $K^\ominus(4200K) = 0.0124 = \frac{(25 - 2x)^2}{(25 + x)(25 + x)}$

解得 $x = 10.52\text{kPa}$ 或 $x = 14.71$ (舍)

由此得到: $p(N_2)=35.52\text{kPa}$, $p(O_2)=35.52\text{kPa}$, $p(NO)=3.96\text{kPa}$

19. 已知在 937°C 时, 下列两平衡反应:



问在该温度下, 反应: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ 的 K^\ominus 为多少?

解: 反应 $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ 是①+②, 根据多重平衡规则可知:

$$K^\ominus = K_1 \cdot K_2 = 1.47 \times 0.420 = 0.62$$

20. N_2O_4 按下式解离



已知 52°C 达到平衡时有一半 N_2O_4 解离, 并知平衡系统的总压力为 100kPa 。问 K_p 、 K^\ominus 各为多少?

解: 设平衡时, N_2O_4 的物质的量为 n , 根据题意可知, NO_2 的量为 $2n$

平衡时系统中物质的总量为: $n_{\text{总}} = n + 2n = 3n$

$$P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_{\text{总}}} P_{\text{总}} = \frac{1}{3} P_{\text{总}}$$

$$P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_{\text{总}}} P_{\text{总}} = \frac{2}{3} P_{\text{总}}$$

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2}{3}P_{\text{总}}\right)^2}{\frac{1}{3}P_{\text{总}}} = \frac{4}{3}P_{\text{总}} = \frac{4 \times 100}{3} \text{kPa} = 133.3 \text{kPa}$$

$$K^\theta = \frac{[P_{NO_2}]^2}{[P_{N_2O_4}]} = \frac{\left(\frac{2}{3}P_{\text{总}} / P^\theta\right)^2}{\frac{1}{3}P_{\text{总}} / P^\theta} = \frac{\left(\frac{2}{3} \times 100 \text{kPa} / 100 \text{kPa}\right)^2}{\frac{1}{3} \times 100 \text{kPa} / 100 \text{kPa}} = \frac{4}{3} = 1.33$$

21. 已知反应: $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$ 。在 $T=298K$, $P(C_2H_6)=80\text{kPa}$, $P(C_2H_4)=P(H_2)=3.0\text{kPa}$ 时, 判断反应自发进行的方向。



$$\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus (C_2H_4) - \Delta_f G_m^\ominus (C_2H_6)$$

$$= 68.15 + 32.8$$

$$= 100.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT \lg K^\theta$$

$$\lg K^\theta = \Delta_r G_m^\ominus / (-2.303RT) = \frac{100.95 \times 10^3}{-2.303 \times 8.31 \times 298} = -17.7$$

$$\text{所以 } K^\theta = 1.99 \times 10^{-18}$$

$$\text{反应商 } Q = \frac{\left[P_{H_2} / P^\theta\right] \left[P_{C_2H_4} / P^\theta\right]}{\left[P_{C_2H_6} / P^\theta\right]} = \frac{3 \times 3}{80 \times 10} = 1.125 \times 10^{-3} > K^\theta$$

所以反应向逆反应方向进行

22. 查有关热力学数据, 计算反应: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 的 $K^\ominus(298K)$ 和 $K^\ominus(350K)$ 。



$$\Delta_f H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus (NO_2) - \Delta_f H_m^\ominus (N_2O_4)$$

$$= 2 \times 33.18 - 9.16 = 57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 2S_m^\ominus (NO_2) - S_m^\ominus (N_2O_4)$$

$$= 2 \times 240.06 - 304.29$$

$$= 175.83 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (298K) = 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{NO}_2) - \Delta_f G_m^\ominus (\text{N}_2\text{O}_4)$$

$$= 2 \times 51.31 - 97.89$$

$$= 4.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (298K) = -2.303RT \lg K^\theta (298K) = 4.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\theta (298K) = -0.829$$

$$\text{所以 } K^\theta (298K) = 0.148$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (350K) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 57.2 - 350 \times 175.83 \times 10^{-3} = -4.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (350K) = -2.303RT \lg K^\theta (350K) = -4.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{解得: } K^\theta (350K) = 4.45$$

23. 计算反应 $2\text{Ag}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons 4\text{Ag}(s) + \text{O}_2(\text{g})$ 在 298K Ag_2O 分解时氧气的分压。若要使 Ag_2O 的分解压为 10kPa, 反应的温度应是多少?

$$\text{解: } 2\text{Ag}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons 4\text{Ag}(s) + \text{O}_2(\text{g})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (298K) = -2\Delta_f G_m^\ominus (\text{Ag}_2\text{O}) = -2 \times (-11.20) = 22.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (298K) = -2.303RT \lg K^\theta (298K) = 22.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{解得: } K^\theta (298K) = 1.18 \times 10^{-4}$$

$$K^\theta (298K) = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\theta} = 1.18 \times 10^{-4}$$

$$\text{所以 } P_{\text{O}_2} = 11.8 \text{ Pa}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus (298K) = -2\Delta_f H_m^\ominus (\text{Ag}_2\text{O}) = 62.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus (\text{O}_2) + 4S_m^\ominus (\text{Ag}) - 2S_m^\ominus (\text{Ag}_2\text{O})$$

$$= 205.138 + 4 \times 42.55 - 2 \times 121.3$$

$$= 132.738 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$$

$$K^\theta (\text{TK}) = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\theta} = 0.1$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (\text{TK}) = -2.303RT \lg K^\theta (\text{TK}) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

$$\text{由此解得: } T = 408.9 \text{ K}$$

24. 已知反应 $\text{CaCO(s)} \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO(g)}$ 在 937K 时, $K^\ominus = 2.8 \times 10^{-8}$, 在 1730K 时, $K^\ominus = 1.0 \times 10^3$, 问:

- ① 该反应是吸热的还是放热的?
- ② 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是多少?

解: 温度对平衡常数影响的公式为:

$$\lg \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{2.303R} \times \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

①由公式可知, 温度升高 K_2^θ 增大, 系统为吸热反应

$$\text{② 反应的 } \Delta_r H_m^\ominus \text{ 可以用公式进行计算} \quad \lg \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{2.303R} \times \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\lg \frac{1.0 \times 10^3}{2.8 \times 10^{-8}} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{2.303 \times 8.314} \times \left[\frac{1730 - 937}{1730 \times 937} \right]$$

解得 $\Delta_r H_m^\ominus = 413.034 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第5章 电 离 平 衡

1. 根据酸碱质子理论，判断下列物质哪些是酸？哪些是碱？哪些物质既是酸又是碱？哪些物质是共轭酸碱对（以共轭关系式表示）？



答：根据酸碱质子理论，下列物质属于酸：H₂S，H₂O，HS⁻，NH₄⁺，HC₀₃⁻，H₂P₀₄⁻，
 [Fe(H₂O)₆]³⁺

下列物质属于碱：H₂O，NH₃，HS⁻，HC₀₃⁻，S²⁻，H₂P₀₄⁻，[Fe(H₂O)₆]³⁺

下列物质既是酸又是碱：H₂O，HS⁻，HC₀₃⁻，H₂P₀₄⁻，NH₃

共轭酸碱对：H₂S ⇌ H⁺+HS⁻，NH₃⁺ + H⁺ ⇌ NH₄⁺，HS⁻ ⇌ H⁺+S²⁻

2. 试计算：

- ① pH=1.00 与 pH=4.00 的 HCl 溶液等体积混合后溶液的 pH 值；
- ② pH=1.00 的 HCl 溶液与 pH=13.00 的 NaOH 溶液等体积混合后溶液的 pH 值；
- ③ pH=10.00 与 pH=13.00 的 NaOH 溶液等体积混合后溶液的 pH 值。

解：①先算出混合前溶液中的 H⁺离子浓度，两份盐酸的 H⁺离子浓度分别为：

$$pH=1.00, [H^+]_1=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$pH=4.00, [H^+]_2=0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

溶液等体积混合后，体积增大一倍，浓度减小一半

$$[H^+]_{1\text{混合}}=0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, [H^+]_{2\text{混合}}=0.00005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

混合溶液的 H⁺浓度为和 pH 为：

$$[H^+]_{\text{混合}}=0.05+0.00005 \approx 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$pH_{\text{混合}}=1.30$$

②先算出混合前 HCl 的 H⁺浓度和 NaOH 的 OH⁻浓度：

盐酸的 H⁺离子浓度为： pH=1.00, [H⁺]₁=0.1 mol·L⁻¹

NaOH 的 OH⁻离子浓度为： pH=13.00, [OH⁻]₁=0.1 mol·L⁻¹

溶液等体积混合后，生成水，溶液为中性。

pH 混合=7.00

③先算出混合前溶液中的 OH⁻离子浓度

两份 NaOH 溶液的 OH⁻离子浓度分别为： pH=10.00, [OH⁻]₁=0.0001 mol·L⁻¹;

pH=13.00, [OH⁻]₂=0.1 mol·L⁻¹

溶液等体积混合后，体积增大一倍，浓度减小一半

[OH⁻]₁=0.00005 mol·L⁻¹, [OH⁻]₂=0.05 mol·L⁻¹

混合溶液的 OH⁻浓度为和 pOH 为

[OH⁻] 混合=0.05+0.00005≈0.05 mol·L⁻¹

pOH 混合=1.30

pH 混合=12.70

3. 某浓度为 0.10 mol·L⁻¹ 的一元弱酸溶液，其 pH 值为 2.88，求这一弱酸的电离常数及该浓度下的电离度。

解： pH 为 2.88，那么 H⁺浓度为： [H⁺]=1.3×10⁻³mol·L⁻¹

[A⁻]=[H⁺]

[HA]=0.10-[H⁺]=0.10-0.0013=0.099 mol·L⁻¹

该浓度下的电离度为：

$$\alpha \% = \frac{1.30 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100 \% = 1.3\%$$

根据弱酸的电离反应为： HA ⇌ H⁺+A⁻

可以写出电离常数表达式: $K_a^\theta = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

把平衡浓度代入电离常数表达式可得:

$$K_a^\theta = \frac{1.30 \times 10^{-3} \times 1.30 \times 10^{-3}}{0.099} = 1.7 \times 10^{-5}$$

4. 有两种一元酸溶液, 它们的体积相同, 但溶液中 $c(H^+)$ 不同, 以 NaOH 分别中和此两溶液时, 耗碱量不同, $c(H^+)$ 浓度较大的溶液耗碱量较小。试说明之。

解: 由于两种酸的电离度和浓度都不同, $c(H^+)$ 浓度大的酸溶液电离度较大, 当溶液中的 H^+ 被消耗完之后, 很少或者再不能电离出 H^+ , 而另外一种酸还可以电离出 H^+ , 所以 $c(H^+)$ 浓度较大的溶液耗碱量较小。

5. 取 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HF 溶液 50mL , 加水稀释至 100mL , 求稀释前后溶液的 $c(H^+)$ 、pH 值和电离度。

解: $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$

查表知 $K_a^\theta (\text{HF}) = 3.53 \times 10^{-4}$

稀释前 $c(\text{HF}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{F}^-] = [\text{H}^+]$, $[\text{HF}] = 0.1 - [\text{H}^+]$

稀释后 $c(\text{HF}) = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{F}^-] = [\text{H}^+]$, $[\text{HF}] = 0.05 - [\text{H}^+]$

稀释前:

$$K_a^\theta (\text{HF}) = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.1 - [\text{H}^+]}$$

解得 $[\text{H}^+] = 5.768 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2.24$$

$$\alpha \% = 5.768\%$$

$$\text{稀释后: } K_a^\theta (\text{HF}) = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.05 - [\text{H}^+]}$$

解得 $[H^+] = 4.03 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$pH = -\lg [H^+] = 2.39$$

$$\alpha \% = 8.06\%$$

6. 将 1L 0.20 mol·L⁻¹ 的 HAc 溶液稀释到多大体积时才能使 HAc 的电离度比原溶液增大 1 倍?



稀释前: $c(\text{HAc})_1 = 0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ac}^-]_1 = [\text{H}^+]_1$, $[\text{HAc}]_1 = 0.20 - [\text{H}^+]_1$

$$\alpha_1 \% = \frac{[\text{H}^+]_1}{0.20} \times 100\%$$

稀释后: $c(\text{HAc})_2 = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Ac}^-]_2 = [\text{H}^+]_2$, $[\text{HAc}]_2 = x - [\text{H}^+]_2$

$$\alpha_2 \% = 2 \alpha_1 \% = \frac{[\text{H}^+]_2}{x} \times 100\% = 2 \frac{[\text{H}^+]_1}{0.20} \times 100\%$$

$$\text{所以 } \frac{[\text{H}^+]_2}{x} = \frac{[\text{H}^+]_1}{0.10} \quad ①$$

电离常数恒定: $K_{\alpha}^{\theta} (\text{HAc}) = \frac{[\text{H}^+]_1^2}{0.20 - [\text{H}^+]_1} = \frac{[\text{H}^+]_2^2}{x - [\text{H}^+]_2}$, 由于很小, 所以电离出来的 H⁺浓度也很小, 和溶液浓度相比可以忽略不计, $0.20 - [\text{H}^+]_1 \approx 0.20$, $x - [\text{H}^+]_2 \approx x$

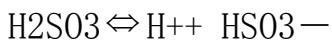
$$\text{所以有: } \frac{[\text{H}^+]_1^2}{0.20} = \frac{[\text{H}^+]_2^2}{x} \quad ②$$

联立①②可解得 $x = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{稀释后体积} = \frac{0.2}{0.05} = 4 \text{ L}$$

7. 试计算 0.01 mol·L⁻¹ H₂SO₃ 溶液的 c(H⁺) 和 pH 值。

解: $K_{\alpha 1}^{\theta} (\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.54 \times 10^{-2}$, 二级电离很小, 忽略不计



溶液中: $[HSO_3^-] = [H^+]$, $[H_2SO_3] = 0.01 - [H^+]$, $c(H_2SO_3) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

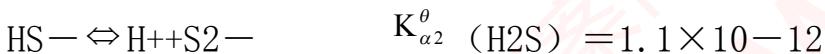
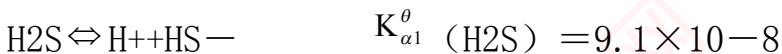
$$K_{\alpha 1}^\theta (H_2SO_3) = \frac{[H^+]^2}{0.01 - [H^+]} = 1.54 \times 10^{-2}$$

解得: $[H^+] = 6.9 \times 10^{-3}$

$\text{pH} = 2.16$

8. 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2S 溶液和 0.20 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液等体积混合, 问混合后溶液的 S^{2-} 浓度为多少?

解: H_2S 的电离属于二元弱酸的电离:



H_2S 电离的总反应式为: $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$

根据多重平衡规则, 总反应用对应的平衡常数为:

$$K_\alpha^\theta (H_2S) = K_{\alpha 1}^\theta K_{\alpha 2}^\theta = 1.0 \times 10^{-20}$$

$$\text{把上式变换为: } [S^{2-}] = \frac{K_\alpha^\theta [H_2S]}{[H^+]^2}$$

和 0.20 mol/L 的 HCl 溶液混合后溶液中的 H^+ 浓度主要来源于 HCl 的电离:

$$[H^+]_{\text{混合}} = 0.20 + [H^+]_{H_2S} \approx 0.1 \text{ mol/L}$$

$$[S^{2-}] = \frac{1.0 \times 10^{-19} \times 0.1}{[0.20]^2} = 2.5 \times 10^{-19} \text{ mol/L}$$

9. 已知和空气接触过的蒸馏水含 CO_2 $1.35 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算此蒸馏水的 pH 值。

解: 电离的反应式为: $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$

$$K_{\alpha 1}^\theta = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-], [\text{C}_2\text{O}_4] \approx 1.35 \times 10^{-5}$$

$$\text{查表知 } K_{\alpha 1}^\theta = 4.4 \times 10^{-7}$$

$$\text{解得 } c(\text{H}^+) = 2.437 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.6$$

10. 0.1 mol·L⁻¹ 的 HAc 溶液中 HAc 的电离度为多少? 向 1L 此溶液中加入 0.1 mol NaAc 固体后(忽略体积变化), HAc 的电离度又为多少?



$$c(\text{HAc}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Ac}^-] = [\text{H}^+], [\text{HAc}] = 0.1 - [\text{H}^+]$$

$$K_\alpha^\theta (\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.1 - [\text{H}^+]}$$

$$\text{解得: } c(\text{H}^+) = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{电离度 } \alpha \% = \frac{1.33 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\% = 1.33\%$$

向溶液中加入 NaAc 固体后, 形成缓冲溶液

$$c(\text{NaAc}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg K_\alpha^\theta - \lg \frac{c(\text{弱酸})}{c(\text{弱酸盐})} = 4.75 - \lg \frac{0.1}{0.1} = 4.75$$

$$c(\text{H}^+) = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{电离度 } \alpha \% = \frac{1.78 \times 10^{-5}}{0.1} \times 100\% = 0.0178\%$$

11. 若要控制 0.10 mol·L⁻¹ NH₃ · H₂O 中的 OH⁻浓度为 1.79 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, 问需向 1L 此溶液中加入 NH₄Cl 固体多少克?

解: 加入 NH₄Cl 固体 x mol, c(NH₄Cl) = x mol·L⁻¹

$$\text{pH} = pK_w^\theta - pK_b^\theta + \lg \frac{c(\text{弱碱})}{c(\text{弱碱盐})} = 14 - 4.75 - 1 - \lg x = 14 - pOH$$

解得 $x=0.1$

所以加入的 NH_4Cl 固体质量 = $0.1 \times 1 \times \text{M}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 5.35\text{g}$

12. 将 $40\text{mL } 2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液和 $50\text{mL } 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液混合，求混合溶液的 pH 值。在此溶液中分别加入① $10\text{mL } 2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液。② $10\text{mL } 2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液。③ $10\text{mL H}_2\text{O}$ 。计算 pH 值有何变化？

解：反应后溶液中存在 HAc , NaAc

$$c(\text{HAc}) = \frac{1}{3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, c(\text{NaAc}) = \frac{5}{9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

HAc 和 NaAc 构成缓冲溶液

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})} = 4.75 - \lg \frac{3}{5} = 4.97$$

$$\textcircled{1} c(\text{HAc}) = \frac{5}{9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, c(\text{NaAc}) = \frac{1}{3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.93$$

$$\textcircled{2} c(\text{HAc}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, c(\text{NaAc}) = 0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.60$$

$$\textcircled{3} c(\text{HAc}) = 0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, c(\text{NaAc}) = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.97, \text{ 不变}$$

13. 欲配制 500mL pH 值为 9.00 , 含 NH_4^+ 为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液, 需密度为 $0.904\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 含 NH_3 26.0% 的浓氨水多少毫升? 需 NH_4Cl 固体多少克?

解：溶液 pH 为 9.00 的 $\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$, 其 pOH 为：

$$\text{pOH} = 14 - 9.00 = 5.00$$

根据缓冲公式, 可以计算溶液中 $c\text{NH}_3$ 或 $c\text{NH}_4^+$ 浓度

$$pOH = pK_b^\theta - \lg \frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4^+}}$$

已知 $c_{NH_4^+}$ 浓度为 1.0 mol/L , 那么 c_{NH_3} 的浓度可以如下计算

$$pOH = -\lg 1.79 \times 10^{-5} - \lg \frac{1.0}{c_{NH_3}} = 5.00$$

解得: $c_{NH_3} = 0.56\text{ mol/L}$

500mL 溶液中含有 NH_3 的物质的量为:

$$n_{NH_3} = 0.28\text{mol}$$

需要密度为 0.904g/mL , 含有 NH_3 26.0% 的浓氨水的毫升数为:

$$n_{NH_3} = 0.28\text{mol} = \frac{0.904 \times V_{NH_3} \times 26\%}{17.03}$$

解得 $V_{NH_3} = 20.3\text{ml}$

500mL 缓冲溶液含有 NH_4^+ 1.0 mol/L 相当于 NH_4Cl 固体物质的量为:

$$n_{NH_4^+} = 0.5 \times 1.0 = 0.5\text{mol}$$

需要 NH_4Cl 固体质量 $= 0.5 \times 53.49 = 26.74\text{g}$

14. 在 100mL $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液中, 加入 1.07g NH_4Cl 固体(忽略体积变化), 问该溶液的 pH 值为多少?在此溶液中再加入 100mL 水, pH 值有何变化?

解: 1.07g NH_4Cl 相当于 $n_{NH_4^+}$ 摩尔

$$n_{NH_4^+} = \frac{1.07}{53.49\text{ mol}} = 0.0200\text{mol}$$

在 100mL 水溶液中, 其浓度为:

$$c_{NH_4^+} = \frac{0.0200}{0.1} = 0.200\text{mol/L}$$

缓冲溶液 $NH_3-NH_4^+$ 的, 其 pOH 为:

$$pOH = pK_b^\theta - \lg \frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4^+}}$$

$$= 4.75 + 0.3 = 5.05$$

$$pH = 8.95$$

在此溶液中再加入 100mL 水，由于稀释程度不大，原来的缓冲公式仍然适用，这时 $c_{NH_4^+}$ 和 c_{NH_3} 的浓度都减为原来的一半

$$c_{NH_4^+} = 0.200/2 = 0.100\text{mol/L}$$

$$c_{NH_3} = 0.10/2 = 0.05\text{mol/L}$$

$$pOH = pK_b^\theta - \lg \frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4^+}}$$

$$= 4.75 + 0.3 = 5.05$$

$$pH = 8.95, \text{ 保持不变!}$$

15. 计算下列溶液的 pH。

① 0.20 mol·L⁻¹ NH₄Cl 溶液；

② 0.02 mol·L⁻¹ NaAc 溶液；

③ 0.10 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 溶液

解：① $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$$K_h^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_b^\theta} = \frac{10^{-4}}{1.79 \times 10^{-5}} = 5.59 \times 10^{-10}$$

$$= \frac{[H^+] [NH_3 H_2O]}{[NH_4^+]} = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]} \approx cH^+ / 0.2$$

$$\text{解得 } cH^+ = 1.057 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.98$$

② $Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$

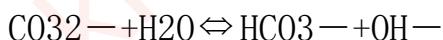
$$K_h^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_a^\theta} = \frac{10^{-4}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.68 \times 10^{-10}$$

$$= \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Ac}^-]} \approx \frac{c_{\text{OH}^-}^2}{0.02}$$

解得: $c_{\text{OH}^-} = 3.37 \times 10^{-6}$

$\text{pH} = 8.53$

③主要考虑第一步水解, 水解反应式为:



$$K_h^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_a^\theta} = \frac{10^{-14}}{5.61 \times 10^{-11}} = 1.78 \times 10^{-4}$$

$$= \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = c_{\text{OH}^-}^2 / 0.1$$

解得: $c_{\text{OH}^-} = 4.2 \times 10^{-3}$

$\text{pOH} = 2.37$

$\text{PH} = 11.63$

16. 写出下列难溶电解质的溶度积常数表达式。



$$\text{解: AgBr: } K_{\text{sp}}^\theta = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$$

$$\text{Ag}_2\text{S: } K_{\text{sp}}^\theta = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}]$$

$$\text{Fe(OH)}_3: K_{\text{sp}}^\theta = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2: K_{\text{sp}}^\theta = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

17. 已知室温时下列各物质的溶解度, 求各物质的溶度积。(不考虑水解)

$$\textcircled{1} \text{ AgCl} \quad 1.85 \times 10^{-4} \text{ g/100g H}_2\text{O}$$

$$\textcircled{2} \text{ CaSO}_4 \quad 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\textcircled{3} \quad \text{BaF}_2 \quad 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{解: } \textcircled{1} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S^2 = \left(\frac{1.85 \times 10^{-4}}{143.5} \times \frac{1000}{100} \right)^2 = 1.66 \times 10^{-10}$$

$$\textcircled{2} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (3 \times 10^{-3})^2 = 9 \times 10^{-6}$$

$$\textcircled{3} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = (6.3 \times 10^{-3}) (6.3 \times 10^{-3} \times 2)^2 = 1.0 \times 10^{-6}$$

18. 已知室温时下列各物质的溶度积, 求各物质的溶解度。(不考虑水解)

$$\textcircled{1} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} (\text{AgBr}) = 5.2 \times 10^{-13}$$

$$\textcircled{2} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} (\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1.4 \times 10^{-16}$$

$$\textcircled{3} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} (\text{PbI}_2) = 7.1 \times 10^{-9}$$

$$\text{解: } \textcircled{1} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = S^2 = 5.2 \times 10^{-13}$$

$$\text{所以 } S = 7.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\textcircled{2} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} = [\text{Ag}^+]_3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3S)^3 \times S = 1.4 \times 10^{-16}$$

$$\text{所以 } S = 4.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\textcircled{3} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-] = 4S^3 = 7.1 \times 10^{-9}$$

$$\text{所以 } S = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

19. 已知 CaF_2 的溶度积为 5.3×10^{-9} , 求 CaF_2 在下列各情况时的溶解度(以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。

① 在纯水中;

② 在 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 溶液中;

③ 在 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液中。

$$\text{解: } \textcircled{1} \quad K_{\text{sp}}^{\theta} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 4S^3 = 5.3 \times 10^{-9}$$

$$\text{所以 } S = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\textcircled{2} K_{sp}^{\theta} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = S (1.0 \times 10^{-2})^2 = 5.3 \times 10^{-9}$$

所以 $S = 5.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\textcircled{3} K_{sp}^{\theta} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (2S) 210 - 2 = 5.3 \times 10^{-9}$$

所以 $S = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

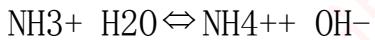
20. 等体积的 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 溶液混合后，有无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成？

解：混合后，反应前

$$c(\text{NH}_3) = 0.10 / 2 = 0.050 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = 0.020 / 2 = 0.010 \text{ mol/L}$$

在 0.050 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中， OH^- 的平衡浓度可以如下计算求得，设其为 x 那么，



$$\begin{array}{ccccccc} \text{平衡浓度} & & 0.050 - x & & x & & x \end{array}$$

$$K_b^{\theta} = \frac{x^2}{0.050 - x} \approx \frac{x^2}{0.050} = 1.79 \times 10^{-5}$$

$$\text{解得 } x = 9.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q = c(\text{Mg}^{2+}) [\text{OH}^-]^2 = 0.010 \times (9.5 \times 10^{-4})^2$$

$$= 8.95 \times 10^{-8} > K_{sp}^{\theta} (\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}$$

有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成！

21. 如果将 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ 溶液 10.0 mL 和 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 溶液 40.0 mL 混合，求平衡时溶液中 Ba^{2+} 离子的浓度。

$$\text{解： } c(\text{BaCl}_2) = 0.2 \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_4) = 0.025 \times 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K^\theta (\text{BaS0}_4) = 4 \times 10^{-4} > K_{\text{sp}}^\theta (\text{BaS0}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$$

Ba²⁺离子已经完全沉淀，形成了 BaS0₄ 的饱和溶液

$$K_{\text{sp}}^\theta (\text{BaS0}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{S0}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{S0}_4^{2-}) = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

22. 在 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH₃ · H₂O 溶液 100mL 中，至少要加入多少克 NH₄Cl，才能使它与 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MnCl₂ 溶液 100mL 混合时，不产生 Mn(OH)₂ 沉淀。

解：混合后，反应前

$$c(\text{NH}_3) = 1.0 \times 10^{-2}/2 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Mn}^{2+}) = 0.20/2 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

要使 Mn²⁺不沉淀，OH⁻浓度必须小于：

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^\theta [\text{Mn}(\text{OH})_2]}{[\text{Mn}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.9 \times 10^{-13}}{0.10}} = 1.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

要保持溶液中的 OH⁻浓度小于 1.4×10^{-6} ，必须：

$$[\text{OH}^-] = K_b^\theta \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = 1.79 \times 10^{-5} \times \frac{5.0 \times 10^{-3}}{c(\text{NH}_4^+)} = 1.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{解得： } c(\text{NH}_4^+) = 0.064 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

NH₄⁺的物质的量为：

$$n(\text{NH}_4^+) = 0.064 \times 1 \times 0.200 = 0.013 \text{ mol}$$

需要加入 NH₄Cl 的克数为：

$$w(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.013 \times 53.5 = 0.69 \text{ g}$$

23. 硬水中的 Ca²⁺可以通过加入 S0₄²⁻使其沉淀为 CaS0₄ 而除去，问欲使 Ca²⁺沉淀完全，溶液中 S0₄²⁻的最低浓度应为多少？

解：当 $c(\text{Ca}^{2+}) \leq 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时，Ca²⁺已经完全沉淀

$$K_{sp}^{\theta} (\text{CaSO}_4) = 9.1 \times 10^{-6} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \geq 10^{-5} c(\text{SO}_4^{2-}) / (c^{\theta})^2$$

所以 $c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 0.91 \text{ mol/L}$

24. 0.10 mol • L⁻¹ 的 MgCl₂ 溶液中含有杂质 Fe³⁺, 欲使 Fe³⁺以 Fe(OH)₃ 沉淀除去, 溶液的 pH 值应控制在什么范围?

解: 只要让 Fe³⁺沉淀完全, 而让 Mg²⁺没有开始沉淀即可

Fe³⁺沉淀完全后, 其浓度必然小于 1.0×10^{-5} , 这时

$$[\text{OH}^-]_{\text{Fe}^{3+}} = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\theta}(\text{Fe(OH)}_3)}{[\text{Fe}^{3+}]}} \geq \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{10^{-5}}} = 1.6 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} \leq 10.8$$

$$\text{pH} \geq 3.20$$

若要 Mg²⁺没有沉淀, 则

$$[\text{OH}^-]_{\text{Mg}^{2+}} \leq \sqrt{\frac{K_{sp}^{\theta}(\text{Mg(OH)}_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} \geq 4.9$$

$$\text{pH} \leq 9.1$$

溶液的 pH 控制在 [3.2, 9.1] 范围内即可.

25. 根据溶度积规则, 说明下列事实:

- ① CaCO₃ 沉淀能溶解于 HAc 溶液中;
- ② Fe(OH)₃ 沉淀能溶解于稀 H₂SO₄ 溶液中;
- ③ BaSO₄ 沉淀难溶于稀 HCl 溶液中。

解: ① CaCO₃ 和 HAc 反应生成碳酸而溶解

② Fe(OH)₃ 和 H₂SO₄ 反应生成 H₂O 而溶解

③ HCl 对 BaSO₄ 的溶解反应无影响, 所以 BaSO₄ 沉淀难溶于稀 HCl 溶液中

26. 计算 0.01mol 的 CuS 溶于 1.0L HCl 中，所需 HCl 的浓度。从计算结果说明 HCl 能否溶解 CuS？

解：如果 0.01mol 的 CuS 全部溶于 1.0L HCl 中，溶液中

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01 \text{ mol/L}, \text{S}^{2-} \text{ 将与 } \text{H}^+ \text{ 结合生成 } \text{H}_2\text{S}, c(\text{H}_2\text{S}) = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$K_{\theta \text{ sp}}[\text{CuS}] = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.3 \times 10^{-36}$$

$$\text{求得 } c(\text{S}^{2-}) = 6.3 \times 10^{-34} \text{ mol/L}$$



$$K_{\theta \text{ a}} = K_{\theta \text{ a1}} K_{\theta \text{ a2}} = [\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{S}] = 9.1 \times 10^{-8} \times 1.1 \times 10^{-12} = 1.0 \times 10^{-21}$$

$$\text{解得: } c(\text{H}^+) = 1.26 \times 10^6 \text{ mol/L}$$

所以所需盐酸浓度步能低于 $1.26 \times 10^6 \text{ mol/L}$ ，由上述计算可以得到结论：HCl 不能溶解 CuS！

27. 一溶液中含 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SO_4^{2-} 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I^- ，向此溶液中逐滴加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液时（忽略体积变化），问哪种离子先被沉淀？两种离子有无分离的可能？

解：查表可知， PbI_2 和 PbSO_4 的溶度积为：

$$K_{\theta \text{ sp}}[\text{PbI}_2] = 7.1 \times 10^{-9}, K_{\theta \text{ sp}}[\text{PbSO}_4] = 1.6 \times 10^{-8}$$

I^- 开始沉淀所要求的 Pb^{2+} 离子浓度为：

$$[\text{Pb}^{2+}] \text{ I}^- = \frac{K_{\theta \text{ sp}}[\text{PbI}_2]}{[\text{I}^-]^2} = \frac{7.1 \times 10^{-9}}{1.10^2} = 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

SO_4^{2-} 开始沉淀所要求的 Pb^{2+} 离子浓度为：

$$[\text{Pb}^{2+}] \text{ SO}_4^{2-} = \frac{K_{\theta \text{ sp}}[\text{PbSO}_4]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{0.10} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$< [\text{Pb}^{2+}] \text{ I}^-$$

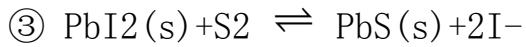
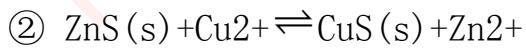
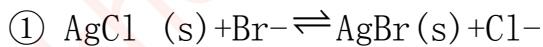
所以 SO_4^{2-} 先沉淀！

当 I^- 离子开始沉淀时， SO_4^{2-} 离子浓度为：

$$\frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbSO}_4)}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{7.1 \times 10^{-7}} = 0.0225 \text{ mol/L} > 10^{-5} \text{ mol/L}$$

两种离子不可能分离！

28. 计算下列沉淀转化反应的平衡常数。



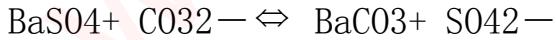
$$\text{解： ① } K^{\theta} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgBr})} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{5.2 \times 10^{-13}} = 3.46 \times 10^2$$

$$\text{② } K^{\theta} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{ZnS})}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS})} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{6.3 \times 10^{-36}} = 2.54 \times 10^{11}$$

$$\text{③ } K^{\theta} = \frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} \cdot \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbI}_2)}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbS})} = \frac{7.1 \times 10^{-9}}{1.08 \times 10^{-28}} = 6.57 \times 10^{19}$$

29. 如果 BaCO_3 沉淀中尚有 0.01mol BaSO_4 ，试计算在 1.0L 此沉淀的饱和溶液中，应加入多少摩尔的 Na_2CO_3 才能使 BaSO_4 完全转化为 BaCO_3 ？

解：若要使 BaSO_4 完全转化，溶液中的 Na_2CO_3 浓度应该维持在 $x \text{ mol/L}$ ，可以按如下转化反应计算 x ：



平衡时： x 0.010

$$K_{\text{转化}}^{\theta} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{0.010}{x} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{BaCO}_3)}$$

$$= \frac{1.1 \times 10^{-10}}{5.1 \times 10^{-9}} = 0.0216$$

解得： $x=0.463 \text{ mol/L}$

转化时还用去了 0.010mol 的 Na_2CO_3 ，所以应该加入 0.473mol 的 Na_2CO_3 。

第6章 氧化还原反应 电化学基础

1. 指出下列物质中各元素的氧化态:



答: Na_3PO_4 : +1, +5, -2

NaH_2PO_4 : +1, +1, +5, -2

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: +7, -2

K_2MnO_4 : +1, +6, -2

PbO_2 : +4, -2

HClO : +1, +1, -2

BaH_2 : +2, -2

PH_3 : -3, +1

O_2^{2-} : -1

2. 指出下列物质中哪些只能作氧化剂或还原剂, 哪些既能作氧化剂又能作还原剂:

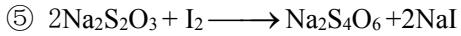
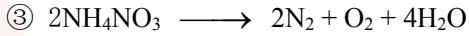
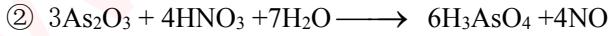


答: 只能做氧化剂: HClO_4 , KMnO_4

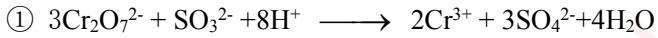
只能做还原剂: Na_2S , Zn

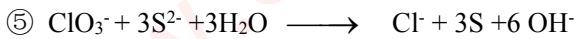
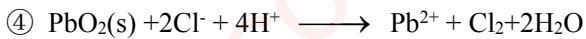
既能作氧化剂又能作还原剂: FeSO_4 , Na_2SO_3 , HNO_2 , I_2 , H_2O_2

3. 用氧化态法配平下列氧化还原反应方程式。

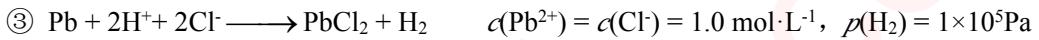


4. 用离子-电子法配平下列氧化还原反应方程式。

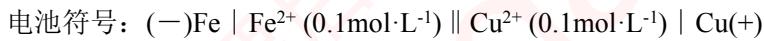
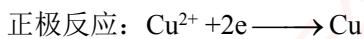
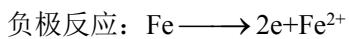




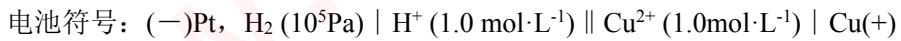
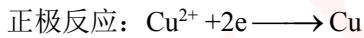
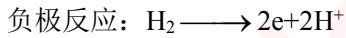
5. 指出下列反应中，哪个是氧化剂？哪个是还原剂？写出有关半反应及电池符号。



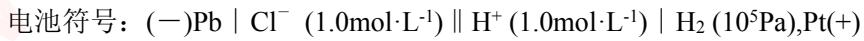
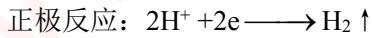
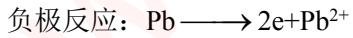
答：①氧化剂： Cu^{2+} 还原剂： Fe



②氧化剂： Cu^{2+} 还原剂： H_2



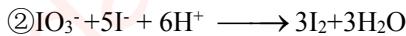
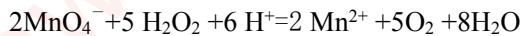
③氧化剂： H^+ 还原剂： Pb



6. 从标准电极电势推断下列反应能否发生，若能发生反应，写出反应式并配平。



答：① $E^\theta (\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) - E^\theta (\text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}_2) = 1.507\text{V} - 0.695\text{V} > 0$,



③ $E^\theta (\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) - E^\theta (\text{Br}_2 | \text{Br}^-) = 0.771\text{V} - 1.066\text{V} < 0$, 反应不能进行

④ $E^\theta (\text{I}_2 | \text{I}^-) - E^\theta (\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0.5355\text{V} - 0.771\text{V}$, 反应不能进行

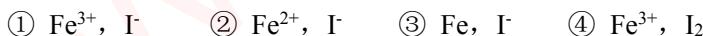
7. 下列物质在一定条件下可作为氧化剂、还原剂，根据其氧化、还原能力的大小排成顺序，并写出它们的还原、氧化产物（设在酸性溶液中）。



答：按氧化性由高到低排列： $\text{KMnO}_4 | \text{MnO}_2$, $\text{KClO}_3 | \text{Cl}_2$, $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$, $\text{HNO}_3 | \text{NO}$, $\text{FeCl}_3 | \text{FeCl}_2$, $\text{I}_2 | \text{I}^-$, 后面是氧化产物

按还原性由高到低排列： $\text{Cr}^{2+} | \text{Cr}$, $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$, $\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$, $\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}$, $\text{H}_2 | \text{H}^+$, $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+}$, 后面是还原产物

8. 根据标准电极电势，指出下列各组物质中，哪些可以共存，哪些不能共存，说明理由。



答：①不能共存： $\text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^-$

②可以共存

③可以共存

④可以共存

⑤可以共存

⑥不能共存： $\text{I}_2 + \text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^-$

⑦不能共存： $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \longrightarrow 3\text{Fe}^{2+}$

9. 由电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 Ag^+/Ag 构成原电池。

① 写出该原电池的符号。

② 写出电极反应式和电池反应式。

③ 计算该原电池的 E^\ominus 。

解：① 电池符号：(−)Pt | $\text{Fe}^{2+}(c^\ominus)$, $\text{Fe}^{3+}(c^\ominus) \parallel \text{Ag}^+(c^\ominus)$ | Ag (+)

② 负极反应： $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{e} + \text{Fe}^{3+}$

正极反应： $\text{Ag}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Ag}$

电池反应： $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$

$$\text{③ } E^\ominus = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$= 0.7996 - 0.771 = 0.0286 \text{ V}$$

10. 写出下列各原电池的电极反应式和电池反应式，并计算各原电池的电动势。

① $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Fe}^{3+}(0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{Fe}^{2+}(0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Pt}$

② $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Ag}(0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Ag}$

③ $\text{Pt}, \text{H}_2(100 \text{ kPa}) | \text{H}^+(1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{KCl}(\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}, \text{Pt}$

解：① 负极反应： $\text{Zn} \longrightarrow 2\text{e} + \text{Zn}^{2+}$

正极反应： $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$

电池反应： $\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$

$$E^\ominus = E(+) - E(-)$$

$$= E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{0.01}{0.001} - E^\ominus(\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}) - \frac{0.0592}{2} \lg 0.01$$

$$= 0.771 + 0.0592 - (-0.7618 - 0.0592) = 1.6512 \text{ V}$$

② 负极反应： $\text{Cu} \longrightarrow 2\text{e} + \text{Cu}^{2+}$

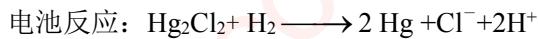
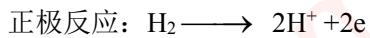
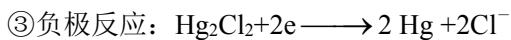
正极反应： $\text{Ag}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Ag}$

电池反应： $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$

$$E^\ominus = E(+) - E(-)$$

$$= E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg c(\text{Ag}^+) - (E^\ominus(\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}) - \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+}))$$

$$= 0.7996 - 0.0592 - (0.3419 - 0.0592) = 0.4577 \text{ V}$$



$$E^\ominus = E(+) - E(-)$$

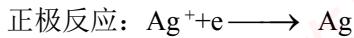
$$= E^\ominus (\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}) - E^\ominus (\text{H}_2 | \text{H}^+)$$

$$= 0.2412 \text{ V}$$

11. 利用反应 $\text{Pb} + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Ag}$ 构成原电池。在铅半电池中 Pb^{2+} 离子浓度为 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 测得电池电动势为 0.89 V , 求银半电池中 Ag^+ 离子的浓度。



$$E(+) = E^\ominus (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg c(\text{Ag}^+) = 0.7996 + 0.0592 \lg c(\text{Ag}^+)$$



$$E(-) = E^\ominus (\text{Pb} | \text{Pb}^{2+}) + \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{Pb}^{2+}) = -0.1262$$

$$E = E(+) - E(-) = 0.89 \text{ V}$$

$$\text{所以 } E(+) = E + E(-) = 0.7638 \text{ V} = 0.7996 + 0.0592 \lg c(\text{Ag}^+)$$

$$\text{解得 } c(\text{Ag}^+) = 0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

12. 若 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c(\text{Cr}^{3+}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $p(\text{Cl}_2) = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。下列情况能否利用反应



来制备氯气?

① 盐酸浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

② 盐酸浓度为 $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

解: ①: 盐酸浓度为 0.1 mol/L 时, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{Cl}^-)$ 离子浓度分别为 0.1 mol/L 。两个电对的 E 分别为

$$\begin{aligned} E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) &= E^\ominus (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \\ &= 1.33 + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{1 \times 0.1^{14}}{1^2} = 1.19 \text{ V} \end{aligned}$$

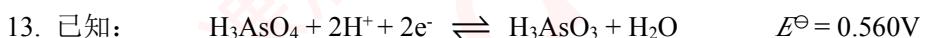
$$\begin{aligned} E(Cl_2 | Cl^-) &= E^\ominus(Cl_2 | Cl^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[P_{Cl_2}]}{[Cl^-]^2} \\ &= 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{0.1^2} = 1.42V > E(Cr_2O_7^{2-} | Cr^{3+}) \end{aligned}$$

所以 $Cr_2O_7^{2-}$ 不能氧化 Cl^- 离子生成 Cl_2 !

②：盐酸浓度为 12mol/L 时， $c(H^+)$ 和 $c(Cl^-)$ 离子浓度分别为 12mol/L。两个电对的 E 分别为

$$\begin{aligned} E(Cr_2O_7^{2-} | Cr^{3+}) &= E^\ominus(Cr_2O_7^{2-} | Cr^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \\ &= 1.33 + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{1 \times 12^{14}}{1^2} = 1.48V \\ E(Cl_2 | Cl^-) &= E^\ominus(Cl_2 | Cl^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[P_{Cl_2}]}{[Cl^-]^2} \\ &= 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{12^2} = 1.30V < E(Cr_2O_7^{2-} | Cr^{3+}) \end{aligned}$$

所以 $Cr_2O_7^{2-}$ 可以氧化 Cl^- 离子生成 Cl_2 !



- ① 当 $c(H^+) = 1 \times 10^{-7} mol \cdot L^{-1}$, 其他有关组分仍处于标准状态时, 反应朝什么方向进行?
- ② 当 $c(H^+) = 6 mol \cdot L^{-1}$, 其他有关组分仍处于标准状态时时, 反应朝什么方向进行?
- ③ 计算该反应的平衡常数 K^\ominus 。

解：负极反应： $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$

正极反应： $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_3AsO_3 + H_2O$

① $E(-) = 0.5355V$

$$E(+) = E^\ominus(+) + \frac{0.0592}{2} \lg [H^+]^2 = 0.56 + \frac{0.0592}{2} \lg (10^{-7})^2 = 0.1456V < E(-)$$

所以反应朝逆反向进行

② $E(-) = 0.5355V$

$$E(+) = E^\ominus(+) + \frac{0.0592}{2} \lg [H^+]^2 = 0.56 + \frac{0.0592}{2} \lg 6^2 = 0.61V > E(-)$$

所以反应朝正反向进行

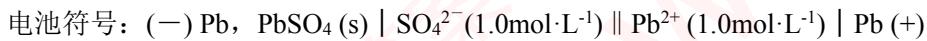
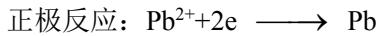
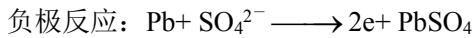
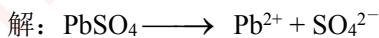
$$\textcircled{3} K^\theta = \frac{1}{[I^-]^2 [H^+]^2}, \text{ 两边去对数}$$

$$\text{得: } \lg K^\theta = \frac{(E^\theta_{\text{氧化剂}} - E^\theta_{\text{还原剂}}) \times 2}{0.0592} = \frac{2E^\theta}{0.0592}$$

$$E^\theta = E^\ominus(+) - E^\ominus(-) = 0.0245V$$

$$\text{解得: } K^\theta = 6.77$$

14. 试设计一原电池, 计算 298.15K 时 PbSO_4 的溶度积。



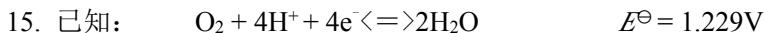
$$E^\theta = E^\ominus(\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}) - E^\ominus(\text{PbSO}_4 \mid \text{Pb})$$

$$= -0.1262 + 0.3588 = 0.2326V$$

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{2 \times 0.2326}{0.0592} = 7.858$$

$$K^\theta = 7.213 \times 10^7$$

$$K_{\text{sp}}^\theta(\text{PbSO}_4) = \frac{1}{K^\theta} = 1.39 \times 10^{-8}$$



求水的离子积 K_w^\ominus 。

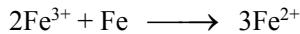
解: $E^\theta = E^\ominus(+) - E^\ominus(-) = 1.229 - 0.401 = 0.828V$ 电池反应: $4OH^- + 4H^+ \longrightarrow 4 H_2O$

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{0.828}{0.0592} \quad \text{解得: } K^\theta = 9.69 \times 10^{13}$$

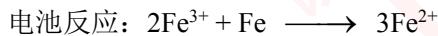
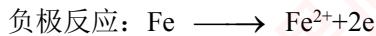
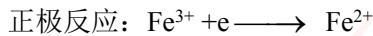
$$K_w^\ominus = [OH^-][H^+] \quad \text{平衡常数 } K^\ominus = \frac{1}{[OH^-][H^+]} = \frac{1}{K_w^\theta}$$

$$\text{所以 } K_w^\ominus = 1.03 \times 10^{-14}$$

16. 根据有关数据计算 298.15K 时下列反应的 K^\ominus 。



解: 设计一个电池

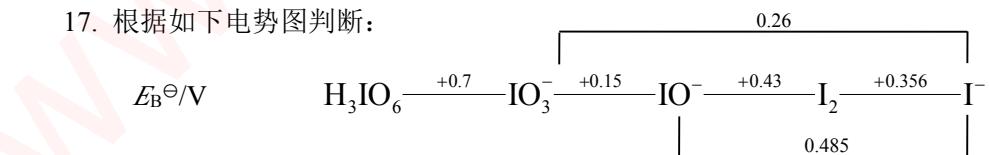


电池的电极电势 $E^\ominus = E^\ominus(+) - E^\ominus(-) = 0.771 + 0.447 = 1.218V$

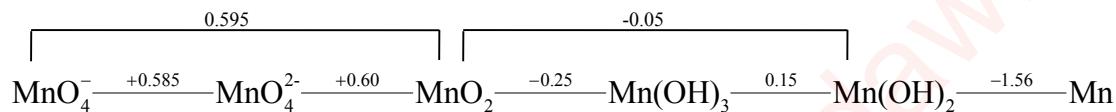
$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{2 \times 1.218}{0.0592} = 41.149$$

$$\text{解得: } K^\theta = 1.4 \times 10^{41}$$

17. 根据如下电势图判断:



E_B^\ominus/V



① IO^- 在碱性溶液中能否稳定存在?

② MnO_4^{2-} 在碱性溶液中能否稳定存在?

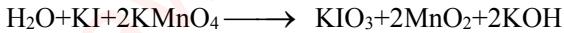
③ 当 KI 溶液慢慢的加入到 KMnO₄ 的碱性溶液中时, 反应的产物是什么? 写出反应式。

④ 计算该反应的平衡常数 K^\ominus 。

解: ①不能, IO⁻会发生歧化反应

②不能, MnO₄²⁻会发生歧化反应

③KIO₃



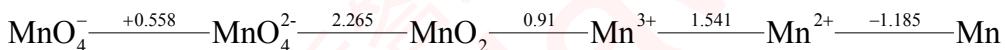
$$\text{④ } E^\ominus = E^\ominus(+) - E^\ominus(-) = 0.595 - 0.26 = 0.335\text{V}$$

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{6 \times 0.335}{0.0592} = 33.953$$

$$\text{解得 } K^\theta = 8.97 \times 10^{33}$$

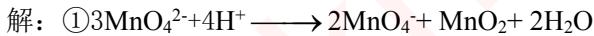
18. 已知锰在酸性介质中的元素的电势图:

$$E_A^\ominus/\text{V}$$



① 试判断哪些物质可以发生歧化反应, 写出歧化反应式。

② 计算 $E^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$ 。



② $E^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{5} (E^\ominus(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) + 2 \times E^\ominus(\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2) + E^\ominus(\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{3+}) + E^\ominus(\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+})) \\ &= \frac{1}{5} (0.558 + 2 \times 2.265 + 0.91 + 1.541) \\ &= 1.508 \end{aligned}$$

19. 已知 $E^\ominus(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0.000\text{V}$, $E^\ominus(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.7996\text{V}$, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI}) = 8.2 \times 10^{-17}$ 。

对反应 $2\text{Ag} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{AgI} + \text{H}_2$, 当 $c(\text{H}^+) = c(\text{I}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p(\text{H}_2) = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时:

① 判断该反应进行的方向。

② 计算该反应的平衡常数 K^\ominus 。

解: 负极反应: $\text{Ag} + \text{I}^- \longrightarrow \text{AgI} + \text{e}^-$

正极反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

$$\textcircled{1} \quad E^\ominus(-) = E^\ominus(\text{AgI} \mid \text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) + 0.0592 \lg \frac{K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)}$$

$$= 0.7996 + 0.0592 \lg \frac{8.2 \times 10^{-17}}{10^{-1}} = -0.0935 \text{V}$$

$$E^\ominus(+) = E^\ominus(\text{H}^+ \mid \text{H}_2) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = -0.0592 > E^\ominus(-)$$

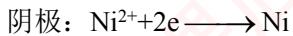
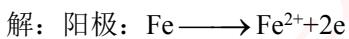
该反应向正方向进行

$$\textcircled{2} \quad E^\ominus = E^\ominus(+) - E^\ominus(-) = -0.0592 + 0.0935 = 0.0343 \text{V}$$

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{2 \times 0.0343}{0.0592} = 1.1588$$

$$\text{解得: } K^\theta = 14.41$$

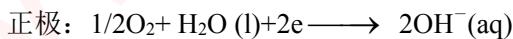
20. 以镍板为阳极，铁板为阴极，电解硫酸镍溶液，阴、阳两极有何现象？写出电极反应式。



21. 以铂作为电极，电解 $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液，其电解产物是什么？写出电极反应式。



22. 在氢-氧燃料电池中，正极和负极的电极反应如何？它们是如何工作的？



负极用多孔碳电极通入氢气，正极用多孔碳电极通入氧气或其它氧化剂，电解质为 NaOH 或者 KOH 浓溶液。

第7章 配位化合物

1. 指出下列配离子的中心离子、配体、配位原子和配位数。

配离子	中心离子	配体	配位原子	配位数
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag^+	NH_3	N	2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Cu^{2+}	NH_3	N	4
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Cr^{3+}	H_2O	O	6
$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	Pt^{4+}	NH_3, Cl	N, Cl	6
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	Co^{3+}	en	N	6
$[\text{CaY}]^{2-}$	Ca^{2+}	Y	N、O	4

2. 命名下列配合物。



答: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$: 硫酸四氨合铜(II)

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$: 六氯合铂(IV)酸

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$: 三氯化三乙二胺合钴(III)

$[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$: 氯化二氯二水二氨合铬(III)

$\text{Cu}[\text{SiF}_6]$: 六氟合硅(IV)酸铜

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$: 四氯合铂(II)酸四氨合铜(II)

3. 根据实验测得的磁矩，用价键理论判断下列配合物中心离子的未成对电子数、杂化轨道类型、配合物的空间构型、属内轨型还是外轨型？（列表表示）

① $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 5.2 B. M.

② $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0 B. M.

③ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 5.4 B. M.

④ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1.8 B. M.

解：① $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 5.2$, n是正整数，所以n=4

sp^3d^2 杂化 外轨型

② $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 0$, n是正整数，所以n=0

d^2sp^3 杂化 内轨型

③ $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 5.4$, n是正整数，所以n=4

sp^3d^2 杂化 外轨型

④ $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 1.8$, n是正整数，所以n=1

d^2sp^3 杂化 内轨型

4. 实验测得 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩分别为5.9和2.8 B. M. , 试根据价键理论推测这两种配离子的未成对电子数、杂化轨道类型、价电子分布及它们的空间构型。

解： $[\text{MnBr}_4]^{2-}$: $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 5.9$, n是正整数，所以n=5

sp^3 杂化，外轨型，正四面体型

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$: $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 2.8$, n是正整数，所以n=2

d^2sp^3 杂化，内轨型，正八面体型

5. 假定配合物 $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ 的中心离子以 d^2sp^3 杂化轨道和配体形成配位键。

问这配合物的几何构型如何？有无几何异构体？如有，则如数表示出其空间结构。

解：正八面体型，没有几何异构体

6. 已知 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的分裂能小于电子成对能，问中心离子的d电子在 t_{2g} 、 e_g 轨道上的排布状态如何？并估计其磁矩为多少？该配合物是高自旋还是低自旋配合物？



$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{5 \times 7} = 5.9 \text{ B.M.}, \text{ 高自旋配合物}$$

7. 已知 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的分裂能大于电子成对能，问中心离子的d电子在 t_{2g} 、 e_g 轨道上的排布状态如何？估计其磁矩为多少？该配合物是高自旋还是低自旋配合物？

$$\text{解: } \mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{1 \times 3} = 1.7 \text{ B.M}$$

中心离子的d电子全部在 t_{2g} 轨道上，属于低自旋配合物

8. 根据实验测得的磁矩，用晶体场理论判断下列配合物中心离子d轨道分裂后的d电子排布，属高自旋还是低自旋？计算配合物的晶体场稳定化能。（列表表示）

$$\textcircled{1} [\text{CoF}_6]^{3-} \quad 5.2 \text{ B. M.}$$

$$\textcircled{2} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \quad 0 \text{ B. M.}$$

$$\textcircled{3} [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \quad 5.4 \text{ B. M.}$$

$$\textcircled{4} [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-} \quad 1.8 \text{ B. M.}$$

$$\text{解: } \textcircled{1} \mu = \sqrt{n(n+2)} = 5.2, n \text{ 是正整数, 所以 } n=4$$

电子排布为： $t_{2g}^4 e_g^2$ ，属于高自旋配合物

② $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 0$, n是正整数, 所以n=0

电子排布为: t_{2g}^6 , 属于低自旋配合物

③ $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 5.4$, n是正整数, 所以n=5

电子排布为: $t_{2g}^3 e_g^2$, 属于高自旋配合物

④ $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 1.8$, n是正整数, 所以n=1

电子排布为: t_{2g}^5 , 属于低自旋配合物

9. 构型为d¹到d¹⁰的过渡金属离子, 在八面体配合物中, 哪些有高、低自旋之分? 哪些没有? 为什么?

解: 构型为d¹到d³、d⁸到d¹⁰的过渡金属离子都无高低自旋之分。d⁴到d⁷有两种排列方式, 有高低自旋之分, 主要取决于分裂能和电子成对能。

10. 用晶体场理论定性说明Fe²⁺和Fe³⁺的水合离子的颜色不同的原因。

解: 吸收了不同波长的可见光, 因而呈现不同的颜色。

11. 在100mL 0.20mol·L⁻¹的AgNO₃溶液中加入等体积的浓度为1.00 mol·L⁻¹的NH₃·H₂O:

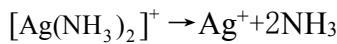
① 计算达到平衡时溶液中Ag⁺、[Ag(NH₃)₂]⁺ 和NH₃的浓度。

② 溶液中加入0.010molNaCl固体, 有无AgCl沉淀产生?

解: 混合后, 反应前Ag⁺的浓度变为0.1mol/L, 而NH₃·H₂O浓度变为0.5mol/L(过量)。

可以假定Ag⁺先全部被转化为Ag(NH₃)₂⁺, 然后再解离。设平衡时Ag⁺的浓度为x,

则各离子的初始浓度分别如下:



初始值: 0.1 0 0.5 - 2 × 0.1 = 0.3

平衡值: 0.1 - x x 0.3 + 2x

$$K_{\text{不稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{x(0.3 + 2x)^2}{0.1 - x} = \frac{x \cdot 0.3^2}{0.1} = 9.1 \times 10^{-8}$$

得到 $x = 1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

同时可以得到 $0.1 - x \approx 0.1$ $0.3 + 2x \approx 0.3$

所以 Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, NH_3 的浓度分别为 $1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 0.1 mol/L , 0.3 mol/L

$$\textcircled{2} Q = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1.1 \times 10^{-7} \times \frac{0.01}{0.2} = 5.5 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}^{\theta} (\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$$

所以有沉淀产生

12. 比较 KSCN 溶液使 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 转化为 $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ 的反应和 KCN 使 $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ 转化为 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的反应哪一个较完全?

解: 后一反应

13. 向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液中分别加入下列物质:

- ①稀 HNO_3 ② $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ③ Na_2S 溶液



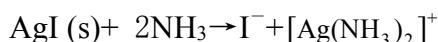
解: ①正反应方向

②逆反应方向

③正反应方向

14. 通过计算比较 $1\text{L } 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $1\text{L } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCN 溶液, 哪一个可溶解较多的 AgI ?

解: 设 $1.0\text{L } 6.0\text{mol/L}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解 $x\text{mol AgI}$, 则 $C([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = x\text{ mol/L}$ (实际上应略小于 $x\text{ mol/L}$), $c(\text{I}^-) = x\text{ mol/L}$



平衡浓度: $6.0 - 2x$ x x

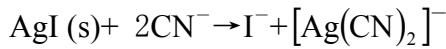
$$K_{\text{转化}}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})}{K_{\text{不稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+)} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$= \frac{8.52 \times 10^{-17}}{8.93 \times 10^{-8}} = 9.57 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{(6.0 - 2x)^2}$$

解得: $x = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

即1.0L 6.0mol/L的氨水可以溶解 $1.9 \times 10^{-4} \text{ mol AgI}$

同样的方法:



平衡浓度: $1.0 - 2y \quad y \quad y$

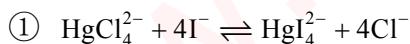
$$K_{\text{转化}}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] [\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})}{K_{\text{不稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{CN})^-)} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] [\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$= \frac{8.52 \times 10^{-17}}{7.94 \times 10^{-22}} = 1.07 \times 10^5 = \frac{y^2}{(1.0 - 2y)^2}$$

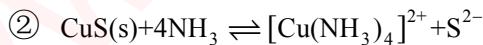
解得: $y = 0.499 \text{ mol/L}$

即1.0L 1.0mol/L的KCN可溶解0.499mol AgI, 可见KCN可溶解较多的AgI

15. 计算下列反应的平衡常数, 并判断在标准状态下反应进行的方向。



已知: $K_{\text{不稳}}^{\Theta}[\text{HgCl}_4^{2-}] = 8.5 \times 10^{-16}$; $K_{\text{不稳}}^{\Theta}[\text{HgI}_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-30}$



已知: $K_{\text{sp}}^{\Theta}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$; $K_{\text{不稳}}^{\Theta}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 4.8 \times 10^{-14}$

$$\text{解: } \textcircled{1} K^{\Theta} = \frac{[\text{Cl}^-]^4 [\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{I}^-]^4 [\text{HgCl}_4^{2-}]} = \frac{K_{\text{不稳}}^{\Theta}(\text{HgCl}_4^{2-})}{K_{\text{不稳}}^{\Theta}(\text{HgI}_4^{2-})} = \frac{8.5 \times 10^{-16}}{1.5 \times 10^{-10}} = 5.67 \times 10^{-14}$$

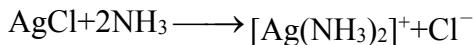
$$\textcircled{2} K^{\Theta} = \frac{[\text{S}^{2-}] [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3]^4} = \frac{K_{\text{sp}}^{\Theta}(\text{CuS})}{K_{\text{不稳}}^{\Theta}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} = \frac{6.3 \times 10^{-36}}{4.8 \times 10^{-14}} = 1.31 \times 10^{-22}$$

16. 25℃时, 200mL 6.0 mol·L⁻¹的氨水可溶解多少摩尔AgCl固体(忽略体积变

化)。

已知: $K_{sp}^\theta(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$; $K_{\text{不稳}}^\theta[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9.1 \times 10^{-8}$ 。

解: 设200mL 6.0mol/L的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解 x mol AgCl , 则 $C([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 5x$ mol/L(实际上应略小于 x mol/L), $c(\text{Cl}^-) = 5x$ mol/L



平衡浓度: $6.0 - 10x \quad 5x \quad 5x$

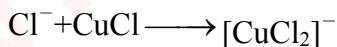
$$\begin{aligned} K_{\text{转化}}^\theta &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_{sp}^\theta(\text{AgCl})}{K_{\text{不稳}}^\theta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)} \\ &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{9.1 \times 10^{-8}} = 1.978 \times 10^{-3} = \frac{(5x)^2}{(6 - 10x)^2} \end{aligned}$$

解得: $x = 0.049$ mol

17. 如果在1.0L HCl溶液中溶解0.10 mol CuCl 固体(忽略体积变化), 问HCl的最低浓度至少是多少?

已知: $K_{sp}^\theta(\text{CuCl}) = 1.2 \times 10^{-6}$; $K_{\text{不稳}}^\theta[\text{CuCl}_2]^- = 3.1 \times 10^{-6}$

解: 设HCl的最低浓度是 x mol/L



$x \quad 0.1$

$$\begin{aligned} K^\theta &= \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}^\theta(\text{CuCl})}{K_{\text{不稳}}^\theta(\text{CuCl}_2^-)} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-6}}{3.1 \times 10^{-6}} = 0.387 = \frac{0.1}{x} \end{aligned}$$

解得: $x = 0.258$ mol/L

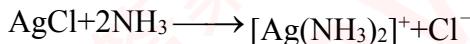
原HCl: $0.258 + 0.1 = 0.358$ mol/L

18. A溶液25mL, 含 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 ; B溶液25mL, 含 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl .

问：为防止A、B溶液混合后析出AgCl沉淀，预先需在A溶液中至少加入6.0 mol·L⁻¹的NH₃·H₂O多少毫升？

解：A,B溶液混合后会有0.1mol AgCl产生，现在问题是至少要多少的氨水方可将它溶解。可以假定AgCl溶解后，全部转化为Ag(NH₃)₂⁺（实际上会发生部分解离，但解离的量很微小），并达到平衡，设要加入x mL 的氨水，那么平衡时所有物种浓度都要发生变化

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= \frac{25 \times 0.2}{25 + 25 + x} = \frac{5}{50 + x} \\ [\text{Cl}^-] &= \frac{25 \times 0.2}{25 + 25 + x} = \frac{5}{50 + x} \\ [\text{NH}_3] &= \frac{6.0 \times x - 0.2 \times 25 \times 2}{25 + 25 + x} = \frac{6.0x - 10.0}{50 + x} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} K_{\text{转化}}^\theta &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl})}{K_{\text{不稳}}^\theta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)} \\ &= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{9.1 \times 10^{-8}} = 1.98 \times 10^{-3} \\ &= \frac{\left(\frac{5}{50+x}\right)^2}{\left(\frac{6.0x-10.0}{50+x}\right)^2} = \left(\frac{5}{6.0x-10.0}\right)^2 \end{aligned}$$

解得：x=20.4mL

19. 已知E^θ(Zn²⁺/Zn) = -0.762V；K^θ_{不稳}[Zn(NH₃)₄]²⁺ = 3.5×10⁻¹⁰，求电极反应[Zn(NH₃)₄]²⁺ + 2e⁻ ⇌ Zn + 4NH₃的E^θ值。

解：设C([Zn(NH₃)₄]²⁺)=1mol/L，平衡时C(Zn²⁺)=xmol/L



平衡浓度： 1-x x 4x

$$K_{\text{不稳}}^{\Theta} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{[\text{NH}_3]^4 [\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = \frac{x(4x)^4}{1-x} \approx x(4x)^4$$

解得: $x = 3.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

$$\begin{aligned} E^{\Theta} ([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn}) &= E^{\Theta} (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0.0592}{2} \lg C(\text{Zn}^{2+}) \\ &= -0.762 + \frac{0.0592}{2} \lg (3.5 \times 10^{-10}) \\ &= -1.042 \text{ V} \end{aligned}$$

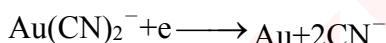
20. 已知 $E^{\Theta} (\text{Au}^+ / \text{Au}) = 1.692 \text{ V}$; $E^{\Theta} [\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}] = -0.58 \text{ V}$, 计算配合物

$[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ 的 $K_{\text{不稳}}^{\Theta}$ 值。

解: 对于 $[\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}]$ 的 E^{Θ} , 可以转化成电对 $E^{\theta} (\text{Au}^+ / \text{Au})$, 在 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 和 CN^- 浓度都为 1 mol L^{-1} 时的 E 。该 E 值即为电对 $[\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}]$ 的 E^{θ}

$$K_{\text{不稳}}^{\Theta} = \frac{[\text{Au}^+] [\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}$$

解得: $[\text{Au}^{2+}] = K_{\text{不稳}}^{\Theta}$



$$E^{\Theta} [\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}] = E^{\Theta} (\text{Au}^+ / \text{Au}) + 0.0592 \lg [\text{Au}^{2+}]$$

$$-0.58 = 1.68 + 0.0592 \lg K_{\text{不稳}}^{\Theta}$$

解得: $K_{\text{不稳}}^{\Theta} = 6.67 \times 10^{-39}$

21. 试解释下列各实验现象:

① $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 能氧化水, 生成 O_2 ;

② $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 在水溶液中是稳定的;

③ $[\text{CoCl}_4]^{2+}$ 在酸性溶液中是稳定的;

④ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 能还原水, 生成 H_2 。

解: ① $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离解的 Co^{3+} 有强氧化性

②NH₃是很强的配体，配合物分裂能较大，容易形成低自旋配合物，因而比较稳定。

③酸性条件抑制了 [CoCl₄]²⁺ 的解离反应

④[Co(CN)₆]⁴⁻解离的 CN⁻具有很强的氧化性

第 8 章 卤素 稀有气体

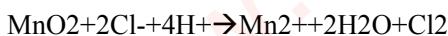
1、计算说明在标准状态下，能否用 MnO₂、KMnO₄、K₂Cr₂O₇、KClO₃ 氧化盐酸来制取氯气。标准状态下不能制备氯气的物质，请估算需要盐酸浓度大约分别是多大，才能制得氯气。

$$E(KMnO_4) = E^\ominus(MnO_4/Mn^{2+}) - E^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.507V - 1.3583V > 0 \text{ 能}$$

$$E(KClO_3) = E^\ominus(ClO_3^-/Cl^-) - E^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.47V - 1.3583V > 0 \text{ 能}$$

$$E(MnO_2) = E^\ominus(MnO_2/Mn^{2+}) - E^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.224V - 1.3583V < 0 \text{ 不能}$$

$$E(K_2Cr_2O_7) = E^\ominus(Cr_2O_7/Cr^{3+}) - E^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.232V - 1.3583V < 0 \text{ 不能}$$



$$E = E^\ominus(MnO_2/Mn^{2+}) - E^\ominus(Cl_2/Cl^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[Cl^-]^2 [H^+]^4}{[Mn^{2+}]^2} > 0$$

$$\text{得到: } [H^+] > 5.14$$

第 9 章 氧族元素

9、通过计算说明 0.10molMnS 能否溶于 1L 0.10mol/L HAc? 已知: K_{sp}(MnS)=2.5×10⁻¹⁰;

$$Ka(HAc) = 1.76 \times 10^{-5}; Ka_1(H_2S) = 9.1 \times 10^{-8}; Ka_2(H_2S) = 1.1 \times 10^{-12}.$$

$$\text{解: } [Mn^{2+}] = 0.05\text{ mol/L}$$

$$[H_2S] = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$[S^{2-}] = \frac{Ka_1 Ka_2 [H_2S]}{[H^+]^2}$$

$$[H^+] = \frac{Ka[HAc]}{[Ac^-]}$$

$$[Mn^{2+}] [S^{2-}] = 8.08 \times 10^{-13} < K_{sp} \text{ 能}$$

第 10 章 氮族元素

10、在经稀 HNO₃ 酸化的化合物 A 溶液中加入 ANO₃ 溶液，生成白色沉淀 B。B 能溶解于氨水得一溶液 C。C 中加入稀 HNO₃ 时，B 重新析出。将 A 的水溶液以 H₂S 饱和，得一黄色沉淀 D。D 不溶于稀 HCl，但能溶于 KOH 和 (NH₄)₂S 时得到溶液 E 和单质硫。酸化 E，析出淡黄色沉淀 F，并放出一腐臭气体 G。试写出有关反应式，并标明字母所示物质。

A: AsCl₃ B: AgCl C: [Ag(NH₃)₂]OH D: As₂S₃ E: AsS₄³⁻ F: As₂S₅

第 11 章 碳族元素

6. 将含有 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 的固体混合物 60.0g 溶于少量水后稀释到 2.00L, 测得该溶液的 pH 为 10.6, 试计算原来的混合物中含 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 各多少克。[K₂(H₂CO₃)=5.61×10⁻¹¹]

解: 设原来的混合物中含 Na₂CO₃ 为 x 克, NaHCO₃ 为 y 克。x+y=60

$$CO_3^{2-}\text{-浓度为} \frac{x}{106 \times 2} mol/L \quad HCO_3^-\text{-浓度为} \frac{y}{84 \times 2} mol/L \quad [H^+] = 10^{-10.6}$$



$$K_2(H_2CO_3) = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 5.61 \times 10^{-11}$$

$$y=44.3g \quad x=15.7g$$

第 12 章 硼族元素

1、写出乙硼烷的结构式，并指出其中各化学键的名称。

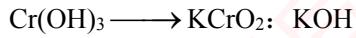
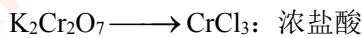
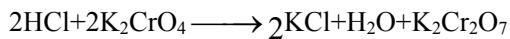
第 13 章 碱金属 碱土金属

6、为什么不能用水，也不能用 CO₂ 来扑灭镁的燃烧？请提示一种扑灭镁燃烧的方法。

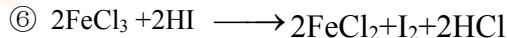
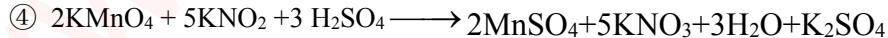
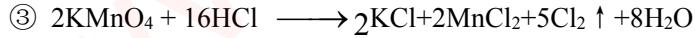
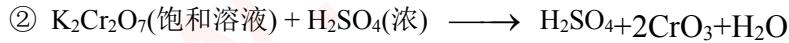
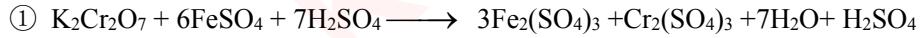
答：镁能将热水分解所以不能用水；高温下 Mg 具有很强的还原性，将 CO₂ 还原成 C，所以不能用 CO₂。可以用沙子。

第 14 章 过渡元素(一)

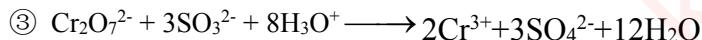
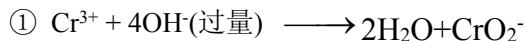
1. 选择适当的试剂，使下列的前一化合物转化为后一化合物。并写出反应的化学反应方程式。



2. 写出下列反应方程式：



3. 写出下列反应的离子方程式，并选择适当的化合物，写出相应的化学反应方程式：

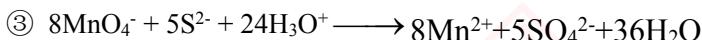
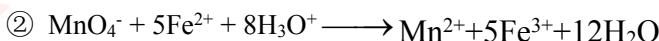
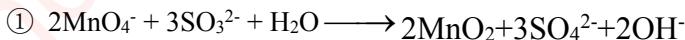


4. 今有组成为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的一种化合物。

- ① 当溶于水后，加入 AgNO_3 溶液，其中有 $1/3$ 的氯可被沉淀法除去；
- ② 将固体 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于盛浓硫酸的干燥剂中，则 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可以失去两分子水；
- ③ 该化合物的水溶液，以某种实验方法（如冰点降低法）测知其含有两种离子。根据上述试验，写出此化合物可能的结构式。并写出它的名称。

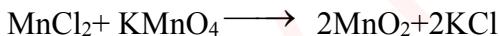
解： $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：一水合氯化二氯·四水合铬(III)

5. 写出下列反应的离子方程式，并选择适当的化合物，写出相应的化学反应方程式：



6. 某绿色固体 A 可溶于水，其水溶液中通入 CO_2 即得棕黑色沉淀 B 和紫红色溶液 C，B 与浓 HCl 溶液共热时放出黄绿色气体 D，溶液近于无色，将此溶液和溶液 C 混合，即得沉淀 B。将气体 D 通入 A 的溶液，可得 C，试判断 A 是哪种钾盐。写出有关反应方程式。

解 A: K_2MnO_4 B: MnO_2 C: KMnO_4 D: Cl_2



7. 现有 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的混合液，试用化学方法分离之。

解：加入过量 NaOH ，沉淀 Fe^{3+} ，酸化后加入过量氨水，沉淀 Al^{3+}

8. 用盐酸处理 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 各发生什么反应？为什么？

解： $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9\text{HCl} \longrightarrow 3\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

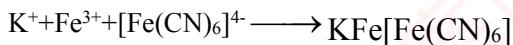
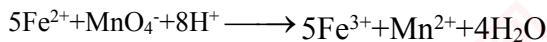
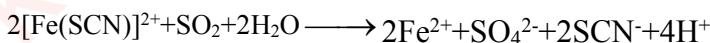
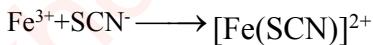
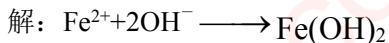
$2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

$2\text{Ni}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NiCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

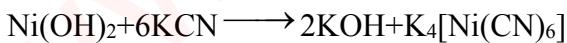
Fe^{3+} 的氧化性比 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 的氧化性弱，不能氧化 Cl^-

9. 写出和下述实验现象有关反应的化学方程式：

向含有 Fe^{2+} 离子溶液中加入 NaOH 溶液后，生成白绿色沉淀；渐渐变为棕色。过滤后，用 HCl 溶解棕色沉淀，溶液呈黄色。加入几滴 KSCN 溶液，立即变红色。通入 SO_2 后，红色消失。滴加 KMnO_4 溶液，紫色褪去。最后加入黄血盐溶液，生成蓝色沉淀。



10. 某金属 M 溶于稀 HNO_3 ，生成溶液 A，其 M^{2+} 的磁矩为 2.83B.M. 在溶液 A 中滴加 NaOH ，生成苹果绿色沉淀 B。该沉淀可溶于酸，但不被空气中的氧所氧化，只能在强碱性溶液中用强氧化剂 (Cl_2) 氧化为黑色沉淀 C。沉淀 B 溶于过量 KCN ，生成黄色溶液 D。确定各字母所代表的物质，并写出有关的反应方程式。



11. 试说明 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 是顺磁性， $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 是反磁性。

解: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 的配体较弱，钴原子采用 sp^3d^2 杂化，形成外轨型配合物，有 4 个未成对电子，而 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的配体较强，钴原子采用 d^2sp^3 杂化，形成内轨型配合物，没有未成对电子。

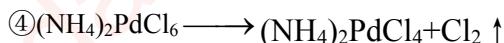
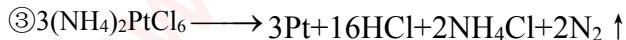
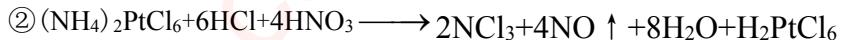
12. 写出下列反应式:

① 铂溶于王水；

② 氯铂酸铵溶于王水；

③ 将氯铂酸铵固体，加热至 700~800℃；

④ 加热氯钯酸铵悬浮液至沸腾。



13. 在氯化钯的酸性溶液中加入氨水，至 pH=0.5 时，出现什么现象？继续加入氨水至 pH=5，又有什么现象？再继续加入氨水至 pH=8，又出现什么现象？写出各现象的化学反应方式。

答：开始出现黄色沉淀，随后黄色沉淀溶解，生成玫瑰色沉淀，然后沉淀又溶解，溶液变成淡黄色，反应是：

