

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](http://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.aixiaoyuan.com](http://www.aixiaoyuan.com)） 课后答案网（[www.khdaw.com](http://www.khdaw.com)） 淘答案（[www.taodaan.com](http://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  $1s^2 2s^2 2p^3$  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?

原子序数	电子排布式	区	族	周期
13	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	P	IIIA	3
19	$[\text{Ar}]4s^1$	S	I A	4
27	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2$	d	VIII B	4
33	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$	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。

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

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
$3d^2 4s^2$	22	四	IV B	d	+4
$4s^2 4p^3$	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?

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

电子构型	区	
$ns^2$	$n \geq 2, s$ $n=1, p$	金属或非金属

$ns^2np^6$	p	稀有气体
$(n-1)d^5ns^2$	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	$[\text{Ar}]4s^23d^2$	四	IVB	d
B Ga	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$	四	V A	p

## 第 2 章 分子结构

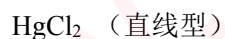
@@@1. 根据价键理论，写出下列分子的价键结构式：



答：

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

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 <sub>3</sub>	不等性 sp <sup>3</sup> 杂化	三角锥型
BeH <sub>2</sub>	sp 杂化	直线型
BI <sub>3</sub>	sp <sup>2</sup> 杂化	平面三角型
SiCl <sub>4</sub>	sp <sup>3</sup> 杂化	正四面体型
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	sp <sup>3</sup> 杂化	正四面体型
H <sub>2</sub> Te	不等性 sp <sup>3</sup> 杂化	V 型
CH <sub>3</sub> Cl	不等性 sp <sup>3</sup> 杂化	四面体型
CO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	直线型	180°
BF <sub>3</sub>	平面三角型	120°
PCl <sub>4</sub> <sup>+</sup>	正四面体型	109.5°
NH <sub>3</sub>	三角锥体型	107°
H <sub>2</sub> S	V 型	104°

键角有小到大排列: H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>, BF<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>

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。

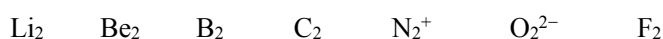


答:

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

AsF <sub>5</sub>	5	AX <sub>5</sub>	三角双锥体型
IO <sub>6</sub> <sup>5-</sup>	6	AX <sub>6</sub>	八面体型
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4	AX <sub>4</sub>	正四面体型
NF <sub>3</sub>	4	AX <sub>3</sub> E	三角锥体型
SF <sub>6</sub>	6	AX <sub>6</sub>	八面体型
XeO <sub>4</sub>	4	AX <sub>4</sub>	正四面体型

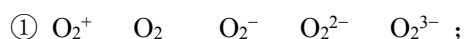
6. 列出下列分子或离子的分子轨道表示式, 计算它们的键级, 并预测分子的稳定性及其磁性。



答:

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

7. 比较下列物质的稳定性。



答: ①O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 分子轨道表示式为[KK(σ<sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sup>\*</sup><sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2px</sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2py</sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2pz</sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2py</sub><sup>\*</sup>)<sup>1</sup>], 键级是 2.5

O<sub>2</sub>: 分子轨道表示式为[KK(σ<sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sup>\*</sup><sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2px</sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2py</sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2pz</sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2py</sub><sup>\*</sup>)<sup>1</sup>(π<sub>2pz</sub><sup>\*</sup>)<sup>1</sup>], 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:  $O_2^+$   $O_2$   $O_2^-$   $O_2^{2-}$   $O_2^{3-}$

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:  $B_2^-$ ,  $B_2$ ,  $B_2^+$

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:

H—Cl, Be—Cl, Li—Cl, Al—Cl, Si—Cl, C—Cl, N—Cl, O—Cl

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:  $\mu = ql$ ,  $\mu$  —— 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  $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$

11. 判断下列分子的极性

He, F<sub>2</sub>, HCl, AsH<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CCl<sub>4</sub>, BBr<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>

答: 极性分子: HCl, AsH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CHCl<sub>3</sub>

非极性分子: He, F<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, BBr<sub>3</sub>

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 MgCO<sub>3</sub> 分解为 MgO;
- ④ 硫磺粉溶于 CCl<sub>4</sub> 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; MgCO<sub>3</sub> 分解为 MgO 要克服共价键的作用力; 硫磺粉溶于 CCl<sub>4</sub> 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  $\text{CH}_4$     $\text{CCl}_4$     $\text{CBr}_4$     $\text{Cl}_4$ ；
- ②  $\text{H}_2\text{O}$     $\text{H}_2\text{S}$ ；
- ③  $\text{CH}_4$     $\text{SiH}_4$     $\text{GeH}_4$ ；
- ④  $\text{He}$     $\text{Ne}$     $\text{Ar}$     $\text{Kr}$ 。

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

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 <sub>2</sub>	正、负离子, Mg <sup>2+</sup> 、Cl <sup>-</sup>	离子键	离子晶体	高
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O 分子	色散力、诱导力、取向力、氢键	分子晶体	低
MgO	Mg <sup>2+</sup> 、O <sup>2-</sup> 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 N<sub>2</sub>      Si      NH<sub>3</sub>

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, N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> 之间还存在氢键, 氢键比范德华力要大得多, 所以 N<sub>2</sub> 的熔点最小。

#### 3. 结合下列物质讨论键型的过渡。

Cl<sub>2</sub>      HCl      AgI      NaF

答: Cl<sub>2</sub>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 <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>
离子半径 / pm	95	148	126	99	181	216	140



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

8.  $\text{MgSe}$  和  $\text{MnSe}$  的离子间距离均为  $0.273\text{nm}$ ，但  $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$  的离子半径又不相同，如何解释此事实？

答： $\text{Mn}^{2+}$  属于 9—17 电子构型， $\text{Mg}^{2+}$  属于 8 电子构型， $\text{Mn}^{2+}$  的极化作用和变形作用都比  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{CsCl}$  型  $\rightarrow$   $\text{NaCl}$  型  $\rightarrow$   $\text{ZnS}$  型  $\rightarrow$  分子晶体的转变，以及相应的配位数变化。

答： $\text{Cs}^+$  虽是 18 电子构型，但  $\text{Cs}^+$  半径比  $\text{Na}^+$  大得多，极化作用较弱，配位数为 8。 $\text{Na}^+$  极化能力强， $\text{NaCl}$  核间距离缩小程度较大，配位数是 6。 $\text{Zn}^{2+}$  为 18 电子构型，电荷数也较高，极化作用很强，8 电子构型的  $\text{S}^{2-}$  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  $\text{KCl}$ ， $\text{CaCl}_2$  的熔点、沸点高于  $\text{GeCl}_4$ ；
- ②  $\text{ZnCl}_2$  的熔点、沸点低于  $\text{CaCl}_2$ ；
- ③  $\text{FeCl}_3$  的熔点、沸点低于  $\text{FeCl}_2$ 。

答：①  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的极化作用比  $\text{Ge}^{4+}$  弱， $\text{GeCl}_4$  中离子键的共价程度较高，故  $\text{GeCl}_4$  熔点、沸点比前两者低。

②  $\text{Zn}^{2+}$  是 18 电子构型， $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{ZnCl}_2$  有较低的熔点、沸点。

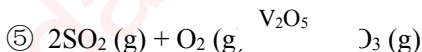
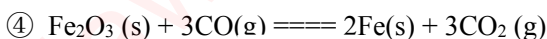
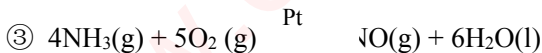
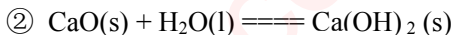
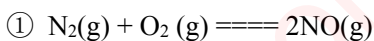
③  $\text{Fe}^{3+}$  比  $\text{Fe}^{2+}$  电荷高、半径小，极化作用较强，所以  $\text{FeCl}_3$  的熔点、沸点低于  $\text{FeCl}_2$ 。

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

答： $\text{Mg}^{2+}$  半径比  $\text{Ba}^{2+}$  的小， $\text{MgO}$  晶格能大，因此  $\text{MgO}$  的熔点和硬度比  $\text{BaO}$  的高。

## 第4章 化学反应速率和化学平衡

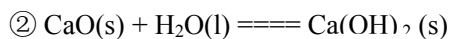
1. 计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。



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

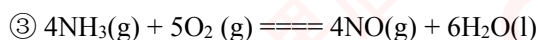
$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(NO, g) = 2 \times 90.25 = 180.5 \text{ kJ/mol}$$

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



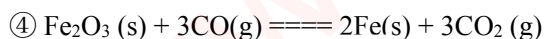
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(Ca(OH)_2, s) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - \Delta_f H_m^\ominus(CaO, s) = -986.09 + 285.830 + 635.09 \\ &= -65.17 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

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



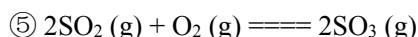
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 4\Delta_f H_m^\ominus(NO) + 6\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - 4\Delta_f H_m^\ominus(NH_3) \\ &= 4 \times 90.25 + 6 \times (-285.83) - 4 \times (-46.11) = -1169.54 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= 6S_m^\ominus(H_2O, l) + 4S_m^\ominus(NO) - 4S_m^\ominus(NH_3) - 5S_m^\ominus(O_2) \\ &= 6 \times 69.91 + 4 \times 210.761 - 4 \times 192.45 - 5 \times 205.138 = -532.986 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 3\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) - 3\Delta_f H_m^\ominus(CO, g) - \Delta_f H_m^\ominus(Fe_2O_3, s) \\ &= 3 \times (-393.509) - 3 \times (-110.525) + 824.2 = -24.752 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= 3S_m^\ominus(CO_2, g) + 2S_m^\ominus(Fe, s) - 3S_m^\ominus(CO, g) - S_m^\ominus(Fe_2O_3, s) \\ &= 3 \times 213.74 + 2 \times 27.28 - 3 \times 197.674 - 87.4 = 15.358 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



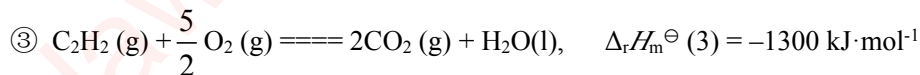
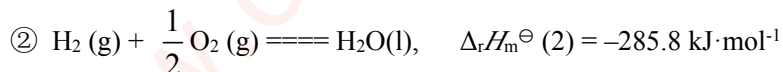
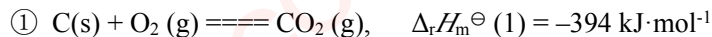
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_f H_m^\ominus(SO_3, g) - 2\Delta_f H_m^\ominus(SO_2, g) \\ &= 2 \times (-395.72) - 2 \times (-296.830) \\ &= -197.780 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

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

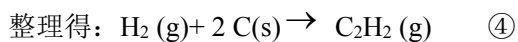
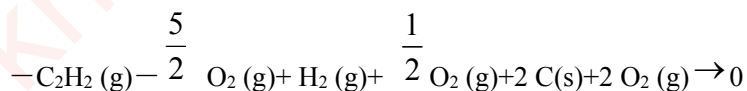
$$= 2 \times 256.76 - 2 \times 248.22 - 205.138$$

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

2. 已知下列反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ , 求  $\text{C}_2\text{H}_2$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$  = ?



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

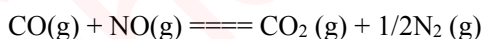


$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(\textcircled{4}) = -\Delta_r H_m^\ominus(\textcircled{3}) + \Delta_r H_m^\ominus(\textcircled{2}) + 2\Delta_r H_m^\ominus(\textcircled{1})$$

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

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

3. 计算下列反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ , 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。



$$\text{解: } \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO})$$

$$= -393.509 - 90.25 + 110.525$$

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

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO})$$

$$= -394.359 - 86.55 + 137.168$$

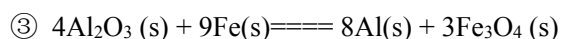
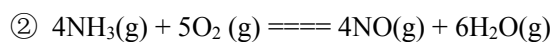
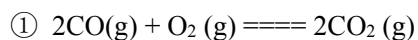
$$= -343.741 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

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

4. 计算下列反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$ , 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  $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$

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

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) \\ &= 2 \times (-110.525) + 393.509 \\ &= 172.459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

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

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

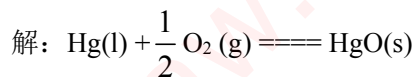
$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus < 0$$

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

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℃, 600℃ 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。



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

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{HgO}) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2) - S_m^\ominus(\text{Hg, l})$$

$$= 71.1 - \frac{1}{2} \times 205.138 - 76.02$$

$$= -107.489 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

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

$$\Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

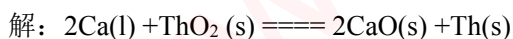
$$= -90.46 - 873 \times (-107.489) \times 10^{-3}$$

$$= 3.378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

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

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

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



解:  $v = kC(\text{H}_2)[C(\text{Cl}_2)]^{-0.5}$

9. 在一定的温度范围内, 反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$  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  $v = kC(\text{Cl}_2)[C(\text{NO})]^2$

② 体积增加到原来的 2 倍, 浓度则相应减少到原来的 0.5

$$v = k \cdot 0.5C(\text{Cl}_2)[0.5C(\text{NO})]^2 = 0.125kC(\text{Cl}_2)[C(\text{NO})]^2$$

$$\textcircled{3} v = kC(\text{Cl}_2)[3C(\text{NO})]^2 = 9kC(\text{Cl}_2)[C(\text{NO})]^2$$

10.  $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}(\text{g})$  为二级反应。当  $c(\text{A}) = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  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:  $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}(\text{g})$

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

$$\text{所以 } v = 4.8[c(\text{A})]^2$$

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

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

11. 在 660K 时, 反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  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 <sub>2</sub> )	
1	0.010	0.010	$2.5 \times 10^{-3}$
2	0.010	0.020	$5.0 \times 10^{-3}$
3	0.030	0.020	$4.5 \times 10^{-2}$

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  $v = k[\text{c}(\text{NO})]^a[\text{c}(\text{O}_2)]^b$

$\text{c}_1(\text{O}_2) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时  $v_1 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

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

$v_2 / v_1 = [\text{c}_2(\text{O}_2)]^b / [\text{c}_1(\text{O}_2)]^b = 2^b = 2$

所以  $b = 1$

$\text{c}_1(\text{NO}) / \text{c}_2(\text{NO}) = 1/3$  时

$v_1 / v_2 = 5/45 = [\text{c}_1(\text{NO})]^a / [\text{c}_2(\text{NO})]^a = \left(\frac{1}{3}\right)^a$

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  $10^\circ\text{C}$ , 反应的速率增加 1 倍, 问该反应的活化能是多少?

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

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

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

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

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  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ,  $E_a = 240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若以  $\text{Cl}_2$  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?

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

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

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

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}) = -2 \times 82.05 = -164.1 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{正}} = 140 \text{ kJ/mol}$$

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

14. 密闭容器中 CO 和 H<sub>2</sub>O 在某温度下反应



平衡时, 设  $c(\text{CO}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}_2) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问此温度下反应的平衡常数  $K^\ominus$ ? 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  $PV_i = n_i RT$  计算可知:

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

平衡时 H<sub>2</sub> 的浓度应该等于 CO<sub>2</sub> 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:

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

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

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

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

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

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

从方程式可知, 1molCO 可以生成 1molCO<sub>2</sub> 所以反应开始前反应物的浓度为:

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

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

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 H<sub>2</sub>O 的物质的量之比应为多少？

解：设开始时 CO 的浓度为 1 mol·L<sup>-1</sup>，H<sub>2</sub>O 的浓度为 x mol·L<sup>-1</sup>

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

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

16. 已知反应  $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$  在密闭容器中进行，373K 时  $K^\ominus = 1.5 \times 10^8$ ，反应开始时  $\alpha(\text{CO})=0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\alpha(\text{Cl}_2)=0.027 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\alpha(\text{COCl}_2)=0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。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 COCl<sub>2</sub> 的浓度 x mol·L<sup>-1</sup>

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

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  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  的  $K^\ominus(698\text{K}) = 54.5$ ，若将  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$  气， $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol I}_2$  蒸气和  $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol HI}$  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：

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

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

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

对应的相对分压为：

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

$$[P_{I_2}] = P_{I_2}/P^0 = 0.025RT \times 10^3/P^0$$

$$[P_{HI}] = P_{HI}/P^0 = 0.002RT \times 10^3/P^0$$

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

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： $p(N_2)=51kPa$ ， $p(O_2)=75kPa$ ， $p(NO)=6.9kPa$ ，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？

$$\text{解：① } K^\ominus(4200K) = \frac{[p(NO)/P^0]^2}{[p(O_2)/P^0][p(N_2)/P^0]} = \frac{6.9^2}{75 \times 51} = 0.0124$$

$$\text{② } Q(4200K) = \frac{[p(NO)/P^0]^2}{[p(O_2)/P^0][p(N_2)/P^0]} = \frac{25^2}{25 \times 25} = 1 > K^\ominus(4200K), \text{反应向逆方向}$$

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

解得  $x = 10.52kPa$  或  $x = 14.71$ (舍)

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

19. 已知在  $937^\circ C$  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  $52^\circ C$  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： $n_{\text{总}} = n + 2n = 3n$

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

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

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

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

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。

解:  $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$

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

$$= 68.15 + 32.8$$

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

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

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

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

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

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  $K^\ominus(350K)$ 。

解:  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

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

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

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

$$= 2 \times 240.06 - 304.29$$

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

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

$$=2 \times 51.31 - 97.89$$

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

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

$$\lg K^\ominus (298\text{K}) = -0.829$$

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

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

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

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

23. 计算反应  $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$  在 298K 时  $\text{Ag}_2\text{O}$  分解时氧气的分压。若

要使  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压为 10kPa, 反应的温度应是多少?

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{由此解得: } T = 408.9 \text{ K}$$

24. 已知反应  $\text{CaCO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$  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:

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

① 由公式可知, 温度升高  $K_2^\ominus$  增大, 系统为吸热反应

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

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

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)?

$\text{H}_2\text{S}$      $\text{H}_2\text{O}$      $\text{NH}_3$      $\text{HS}^-$      $\text{NH}_4^+$      $\text{HCO}_3^-$      $\text{CN}^-$      $\text{S}^{2-}$      $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

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

答: 根据酸碱质子理论, 下列物质属于酸:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

下列物质属于碱:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

下列物质既是酸又是碱:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NH}_3$

共轭酸碱对:  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ ,  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ ,  $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

2. 试计算:

①  $\text{pH}=1.00$  与  $\text{pH}=4.00$  的  $\text{HCl}$  溶液等体积混合后溶液的  $\text{pH}$  值;

②  $\text{pH}=1.00$  的  $\text{HCl}$  溶液与  $\text{pH}=13.00$  的  $\text{NaOH}$  溶液等体积混合后溶液的  $\text{pH}$  值;

③  $\text{pH}=10.00$  与  $\text{pH}=13.00$  的  $\text{NaOH}$  溶液等体积混合后溶液的  $\text{pH}$  值。

解: ①先算出混合前溶液中的  $\text{H}^+$  离子浓度, 两份盐酸的  $\text{H}^+$  离子浓度分别为:

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

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

溶液等体积混合后, 体积增大一倍, 浓度减小一半

$[\text{H}^+]_1 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}^+]_2 = 0.00005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

混合溶液的  $\text{H}^+$  浓度为和  $\text{pH}$  为:

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

$\text{pH}_{\text{混合}} = 1.30$

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

NaOH 的  $OH^-$  离子浓度为:  $pH=13.00$ ,  $[OH^-]_1=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

溶液等体积混合后, 生成水, 溶液为中性。

$pH_{\text{混合}}=7.00$

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:  $pH=10.00$ ,  $[OH^-]_1=0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;

$pH=13.00$ ,  $[OH^-]_2=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

溶液等体积混合后, 体积增大一倍, 浓度减小一半

$[OH^-]_1=0.00005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[OH^-]_2=0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

混合溶液的  $OH^-$  浓度为和  $pOH$  为

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

$pOH_{\text{混合}}=1.30$

$pH_{\text{混合}}=12.70$

3. 某浓度为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  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:  $[H^+]=1.3\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[A^-]=[H^+]$

$[HA]=0.10-[H^+]=0.10-0.0013=0.099 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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:  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

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  $[\text{H}^+] = 5.76810 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

$\alpha \% = 5.768\%$

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

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

$\alpha \% = 8.06\%$

6. 将  $1\text{L } 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  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?

解:  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

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

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

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

电离常熟恒定:  $K_a^\theta(\text{HAc}) = \frac{[\text{H}^+]_1^2}{0.20 - [\text{H}^+]_1} = \frac{[\text{H}^+]_2^2}{x - [\text{H}^+]_2}$ , 由于很小, 所以电离出来的  $\text{H}^+$  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  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_3$  溶液的  $c(\text{H}^+)$  和 pH 值。

解:  $K_{a1}^\theta(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.54 \times 10^{-2}$ , 二级电离很小, 忽略不计

$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$

溶液中:  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}^+]$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0.01 - [\text{H}^+]$ ,  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

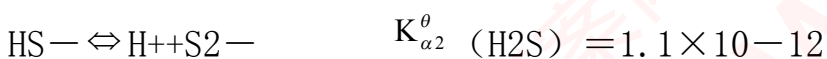
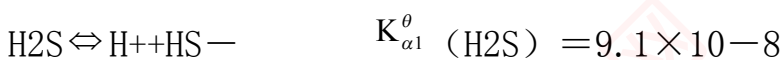
$$K_{a1}^\theta(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01 - [\text{H}^+]} = 1.54 \times 10^{-2}$$

解得:  $[\text{H}^+] = 6.9 \times 10^{-3}$

$$\text{pH} = 2.16$$

8.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{S}$  溶液和  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液等体积混合, 问混合后溶液的  $\text{S}^{2-}$  浓度为多少?

解:  $\text{H}_2\text{S}$  的电离属于二元弱酸的电离:



$\text{H}_2\text{S}$  电离的总反应式为:  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

根据多重平衡规则, 总反应对应的平衡常数为:

$$K_a^\theta(\text{H}_2\text{S}) = K_{a1}^\theta K_{a2}^\theta = 1.0 \times 10^{-20}$$

$$\text{把上式变换为: } [\text{S}^{2-}] = \frac{K_a^\theta[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

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

$$[\text{H}^+]_{\text{混合}} = 0.20 + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{S}} \approx 0.1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.0 \times 10^{-20} \times 0.1}{[0.20]^2} = 2.5 \times 10^{-19} \text{ mol/L}$$

9. 已知和空气接触过的蒸馏水含  $\text{CO}_2$   $1.35 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算此蒸馏水的 pH 值。

解: 电离的反应式为:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

$$K_{a1}^\theta = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_2] \approx 1.35 \times 10^{-5}$$

查表知  $K_{a1}^\theta = 4.4 \times 10^{-7}$

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

$\text{pH} = 5.6$

10.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 溶液中 HAc 的电离度为多少? 向 1L 此溶液中加入  $0.1 \text{ mol}$  NaAc 固体后(忽略体积变化), HAc 的电离度又为多少?

解:  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

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

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

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

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

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

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

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

11. 若要控制  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中的  $\text{OH}^-$  浓度为  $1.79 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问需向 1L 此溶液中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体多少克?

解: 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体  $x \text{ mol}$ ,  $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

解得  $x=0.1$

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

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

解: 反应后溶液中存在  $\text{HAc}$ ,  $\text{NaAc}$

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

$\text{HAc}$  和  $\text{NaAc}$  构成缓冲溶液

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})} = 4.75 - \lg \frac{3}{5} = 4.97$$

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

$$\text{pH} = 4.93$$

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

$$\text{pH} = 5.60$$

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

$$\text{pH} = 4.97, \text{ 不变}$$

13. 欲配制  $500\text{mL}$   $\text{pH}$  值为  $9.00$ , 含  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{NH}_3$   $26.0\%$  的浓氨水多少毫升? 需  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体多少克?

解: 溶液  $\text{pH}$  为  $9.00$  的  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ , 其  $\text{pOH}$  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  $1.0 \text{ mol/L}$ , 那么  $c_{NH_3}$  的浓度可以如下计算

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

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  $0.904 \text{ g/mL}$ , 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  $NH_4^+$   $1.0 \text{ mol/L}$  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  $100 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $NH_3 \cdot H_2O$  溶液中, 加入  $1.07 \text{ g } NH_4Cl$  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  $100 \text{ mL}$  水, pH 值有何变化?

解:  $1.07 \text{ g } NH_4Cl$  相当于  $n_{NH_4^+}$  摩尔

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

在  $100 \text{ mL}$  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:



$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \text{p}K_b^{\theta} - \lg \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} \\ &= 4.75 + 0.3 = 5.05 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 8.95$$

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  $c_{\text{NH}_4^+}$  和  $c_{\text{NH}_3}$  的浓度都减为原来的一半

$$c_{\text{NH}_4^+} = 0.200/2 = 0.100 \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{NH}_3} = 0.10/2 = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \text{p}K_b^{\theta} - \lg \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} \\ &= 4.75 + 0.3 = 5.05 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 8.95, \text{ 保持不变!}$$

15. 计算下列溶液的 pH。

① 0.20 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl 溶液；

② 0.02 mol·L<sup>-1</sup> NaAc 溶液；

③ 0.10 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液

解：①  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

$$\begin{aligned} K_h^{\theta} &= \frac{K_w^{\theta}}{K_b^{\theta}} = \frac{10^{-14}}{1.79 \times 10^{-5}} = 5.59 \times 10^{-10} \\ &= \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} \approx c_{\text{H}^+}^2 / 0.2 \end{aligned}$$

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

$$\text{pH} = 4.98$$

②  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$

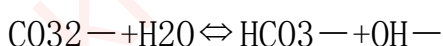
$$K_h^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_a^\theta} = \frac{10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.68 \times 10^{-10}$$

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

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

pH=8.53

③主要考虑第一步水解, 水解反应式为:



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

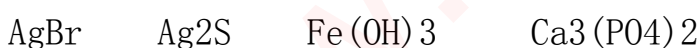
$$= \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = c_{\text{OH}^-}^2 / 0.1$$

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

pOH=2.37

PH=11.63

16. 写出下列难溶电解质的溶度积常数表达式。



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

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

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

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

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)

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

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

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

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

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

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

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）

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

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

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

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

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

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

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

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

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

19. 已知  $\text{CaF}_2$  的溶度积为  $5.3 \times 10^{-9}$ ，求  $\text{CaF}_2$  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  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaF}$  溶液中；

③ 在  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  溶液中。

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

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

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

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

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

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

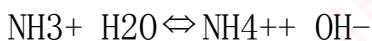
20. 等体积的  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$  溶液混合后, 有无  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀生成?

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



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

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

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

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

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

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  $10.0 \text{ mL}$  和  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液  $40.0 \text{ mL}$  混合, 求平衡时溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  离子的浓度。

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

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

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

$\text{Ba}^{2+}$  离子已经完全沉淀, 形成了  $\text{BaSO}_4$  的饱和溶液

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

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

22. 在  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液 100mL 中, 至少要加入多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 才能使它与  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{MnCl}_2$  溶液 100mL 混合时, 不产生  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  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  $\text{Mn}^{2+}$  不沉淀,  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  浓度小于  $1.4 \times 10^{-6}$ , 必须:

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

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

$\text{NH}_4^+$  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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的克数为:

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

23. 硬水中的  $\text{Ca}^{2+}$  可以通过加入  $\text{SO}_4^{2-}$  使其沉淀为  $\text{CaSO}_4$  而除去, 问欲使  $\text{Ca}^{2+}$  沉淀完全, 溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的最低浓度应为多少?

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

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

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

24.  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{MgCl}_2$  溶液中含有杂质  $\text{Fe}^{3+}$ , 欲使  $\text{Fe}^{3+}$  以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀除去, 溶液的 pH 值应控制在什么范围?

解: 只要让  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀完全, 而让  $\text{Mg}^{2+}$  没有开始沉淀即可

$\text{Fe}^{3+}$  沉淀完全后, 其浓度必然小于  $1.0 \times 10^{-5}$ , 这时

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

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

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

若要  $\text{Mg}^{2+}$  没有沉淀, 则

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

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

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

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  $\text{CaCO}_3$  沉淀能溶解于  $\text{HAc}$  溶液中;
- ②  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀能溶解于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中;
- ③  $\text{BaSO}_4$  沉淀难溶于稀  $\text{HCl}$  溶液中。

解: ①  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{HAc}$  反应生成碳酸而溶解

②  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}$  而溶解

③  $\text{HCl}$  对  $\text{BaSO}_4$  的溶解反应无影响, 所以  $\text{BaSO}_4$  沉淀难溶于稀  $\text{HCl}$  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

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

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

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



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

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

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  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}^-$ , 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,  $\text{PbI}_2$  和  $\text{PbSO}_4$  的溶度积为:

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

$\text{I}^-$  开始沉淀所要求的  $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度为:

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

$\text{SO}_4^{2-}$  开始沉淀所要求的  $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度为:

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

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

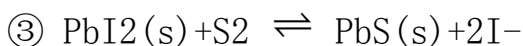
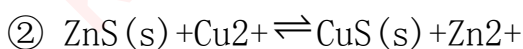
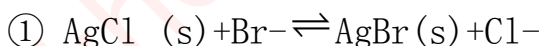
所以  $\text{SO}_4^{2-}$  先沉淀!

当  $\text{I}^-$  离子开始沉淀时,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度为:

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

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。



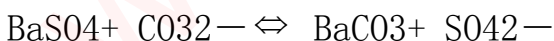
解: ①  $K^{\theta} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgBr})} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{5.2 \times 10^{-13}} = 3.46 \times 10^2$

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

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  $\text{BaCO}_3$  沉淀中尚有  $0.01 \text{ mol}$   $\text{BaSO}_4$ , 试计算在  $1.0 \text{ L}$  此沉淀的饱和溶液中, 应加入多少摩尔的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  才能使  $\text{BaSO}_4$  完全转化为  $\text{BaCO}_3$ ?

解: 若要使  $\text{BaSO}_4$  完全转化, 溶液中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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:  $x \quad 0.010$

$$K_{\text{转化}}^{\theta} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{0.010}{x} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{5.1 \times 10^{-9}} = 0.0216$$

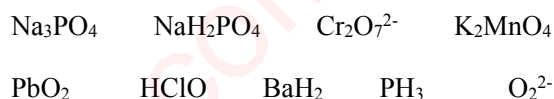


解得:  $x=0.463 \text{ mol/L}$

转化时还用去了  $0.010\text{mol}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 所以应该加入  $0.473\text{mol}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

## 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:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ : +1, +5, -2

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ : +1, +1, +5, -2

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

$\text{K}_2\text{MnO}_4$ : +1, +6, -2

$\text{PbO}_2$ : +4, -2

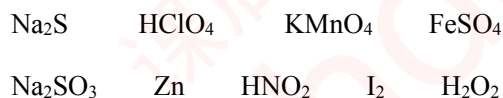
$\text{HClO}$ : +1, +1, -2

$\text{BaH}_2$ : +2, -2

$\text{PH}_3$ : -3, +1

$\text{O}_2^{2-}$ : -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:

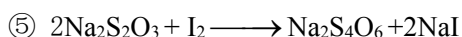
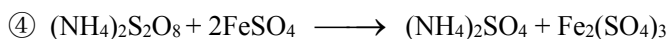
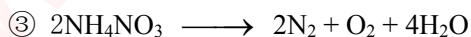
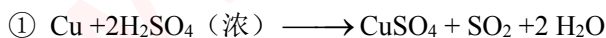


答: 只能做氧化剂:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$

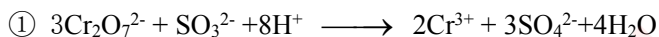
只能做还原剂:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Zn}$

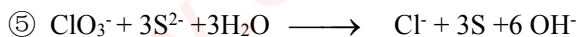
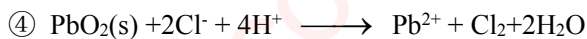
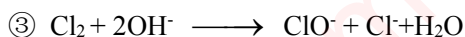
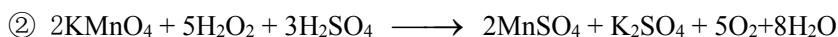
既能作氧化剂又能作还原剂:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$

3. 用氧化态法配平下列氧化还原反应方程式。

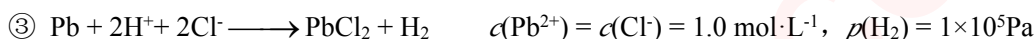
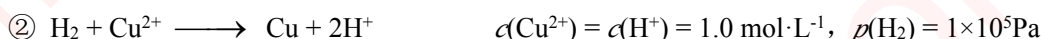


4. 用离子-电子法配平下列氧化还原反应方程式。





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： $\text{Cu}^{2+}$  还原剂： $\text{Fe}$

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

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

电池符号： $(-)\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+}(0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+}(0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Cu}(+)$

②氧化剂： $\text{Cu}^{2+}$  还原剂： $\text{H}_2$

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

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

电池符号： $(-)\text{Pt}, \text{H}_2(10^5\text{Pa}) \mid \text{H}^+(1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+}(1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Cu}(+)$

③氧化剂： $\text{H}^+$  还原剂： $\text{Pb}$

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

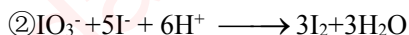
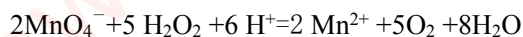
正极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$

电池符号： $(-)\text{Pb} \mid \text{Cl}^-(1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{H}^+(1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{H}_2(10^5\text{Pa}), \text{Pt}(+)$

6. 从标准电极电势推测下列反应能否发生，若能发生反应，写出反应式并配平。



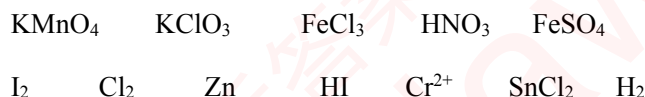
答：①  $E^\theta(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) - E^\theta(\text{O}_2 | \text{H}_2\text{O}_2) = 1.507\text{V} - 0.695\text{V} > 0$ ,



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

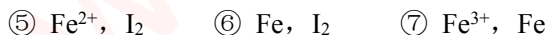
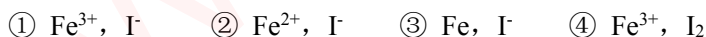
7. 下列物质在一定条件下可作为氧化剂、还原剂，根据其氧化、还原能力的大小排成顺序，并写出它们的还原、氧化产物（设在酸性溶液中）。



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。



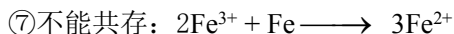
答：①不能共存： $\text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$

②可以共存

③可以共存

④可以共存

⑤可以共存



9. 由电对  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  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： $(-)\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+}(c^\ominus), \text{Fe}^{3+}(c^\ominus) \parallel \text{Ag}^+(c^\ominus) \mid \text{Ag}(+)$

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

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

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

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

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

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

$$= E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.05921\text{g} \frac{0.01}{0.001} - E^\ominus(\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}) - \frac{0.0592}{2} \lg 0.01$$

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

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

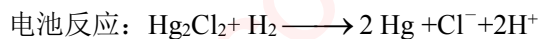
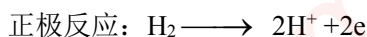
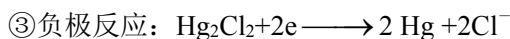
正极反应： $\text{Ag}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Ag}$

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

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

$$= E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.05921\text{g} c(\text{Ag}^+) - (E^\ominus(\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}) - \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+}))$$

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



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

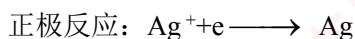
$$=E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg})-E^\ominus(\text{H}_2|\text{H}^+)$$

$$=0.2412\text{V}$$

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  $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度为  $1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 测得电池电动势为  $0.89\text{V}$ , 求银半电池中  $\text{Ag}^+$  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  $\alpha(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})=\alpha(\text{Cr}^{3+})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $p(\text{Cl}_2)=1\times 10^5\text{Pa}$ 。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  $0.1\text{mol/L}$  时,  $c(\text{H}^+)$  和  $c(\text{Cl}^-)$  离子浓度分别为  $0.1\text{mol/L}$ 。两个电对的  $E$  分别为

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

$$E(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = E^\ominus(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{P}_{\text{Cl}_2}]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$= 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{0.1^2} = 1.42\text{V} > E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+})$$

所以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  不能氧化  $\text{Cl}^-$  离子生成  $\text{Cl}_2$ !

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

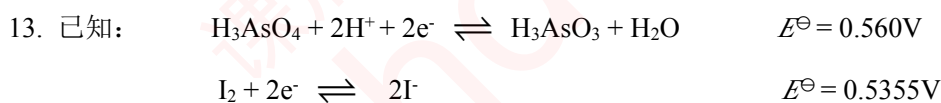
$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) = E^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$= 1.33 + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{1 \times 12^{14}}{1^2} = 1.48\text{V}$$

$$E(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) = E^\ominus(\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{P}_{\text{Cl}_2}]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$= 1.36 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{12^2} = 1.30\text{V} < E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+})$$

所以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  可以氧化  $\text{Cl}^-$  离子生成  $\text{Cl}_2$ !



下列反应  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

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

解: 负极反应:  $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

正极反应:  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

①  $E(-) = 0.5355\text{V}$

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

所以反应朝逆反向进行

②  $E(-) = 0.5355\text{V}$

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

所以反应朝正反向进行

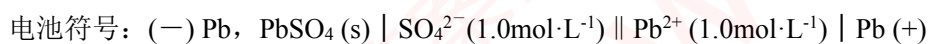
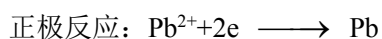
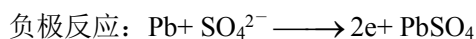
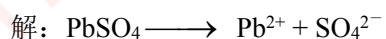
$$\textcircled{3} K^{\theta} = \frac{1}{[\text{I}^{-}]^2 [\text{H}^{+}]^2}, \text{ 两边去对数}$$

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

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

$$\text{解得: } K^{\theta} = 6.77$$

14. 试设计一原电池, 计算 298.15K 时  $\text{PbSO}_4$  的溶度积。



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

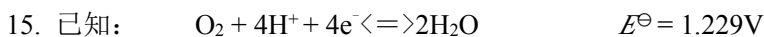
$$= -0.1262 + 0.3588 = 0.2326\text{V}$$

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

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

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



求水的离子积  $K_w^\ominus$ 。

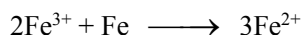
解:  $E^\theta = E^\ominus(+)-E^\ominus(-)=1.229-0.401=0.828\text{V}$  电池反应:  $4\text{OH}^-+4\text{H}^+\longrightarrow 4\text{H}_2\text{O}$

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

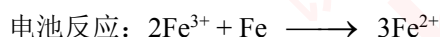
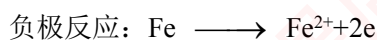
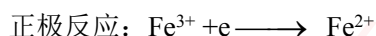
$$K_w^\ominus = [\text{OH}^-][\text{H}^+] \quad \text{平衡常数 } K^\ominus = \frac{1}{[\text{OH}^-][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_w^\ominus}$$

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

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

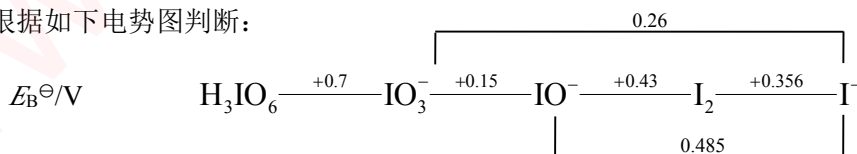
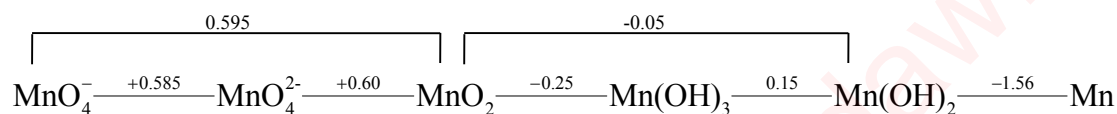


电池的电极电势  $E^{\ominus} = E^{\ominus}(+) - E^{\ominus}(-) = 0.771 + 0.447 = 1.218\text{V}$

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

解得:  $K^\theta = 1.4 \times 10^{41}$

17. 根据如下电势图判断:

 $E_{\text{B}}^{\ominus}/\text{V}$ 

①  $\text{IO}^-$ 在碱性溶液中能否稳定存在?

②  $\text{MnO}_4^{2-}$ 在碱性溶液中能否稳定存在?

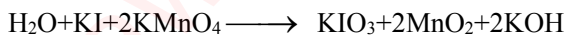
③ 当 KI 溶液慢慢的加入到  $\text{KMnO}_4$  的碱性溶液中时,反应的产物是什么? 写出反应式。

④ 计算该反应的平衡常数  $K^\ominus$ 。

解: ①不能,  $\text{IO}^-$  会发生歧化反应

②不能,  $\text{MnO}_4^{2-}$  会发生歧化反应

③  $\text{KIO}_3$



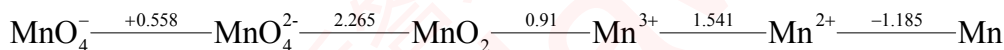
$$④ E^\ominus = E^\ominus(+)-E^\ominus(-)=0.595-0.26=0.335\text{V}$$

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

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

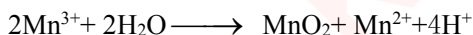
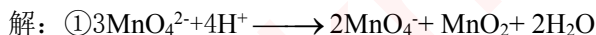
18. 已知锰在酸性介质中的元素的电势图:

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



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

$$= \frac{1}{5} (E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) + 2 \times E^\ominus(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) + E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}) + E^\ominus(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}))$$

$$= \frac{1}{5} (0.558 + 2 \times 2.265 + 0.91 + 1.541)$$

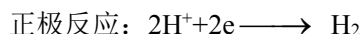
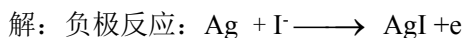
$$= 1.508$$

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  $\alpha(\text{H}^+) = \alpha(\text{I}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1 \times 10^5 \text{Pa}$  时:

① 判断该反应进行的方向。

② 计算该反应的平衡常数  $K^\ominus$ 。



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

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

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

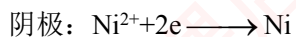
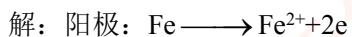
该反应向正方向进行

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

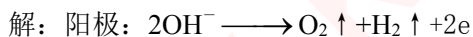
$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.0592} = \frac{2 \times 0.0343}{0.0592} = 1.1588$$

$$\text{解得: } K^{\ominus} = 14.41$$

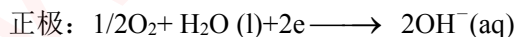
20. 以镍板为阳极, 铁板为阴极, 电解硫酸镍溶液, 阴、阳两极有何现象? 写出电极反应式。



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
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{NH}_3$	N	2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{NH}_3$	N	4
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}$	O	6
$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	$\text{Pt}^{4+}$	$\text{NH}_3, \text{Cl}$	N, Cl	6
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$	en	N	6
$[\text{CaY}]^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	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  $n=4$

$\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化    外轨型

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

$\text{d}^2\text{sp}^3$  杂化    内轨型

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

$\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化    外轨型

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

$\text{d}^2\text{sp}^3$  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  $n=5$

$\text{sp}^3$  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  $n=2$

$\text{d}^2\text{sp}^3$  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  $\text{d}^2\text{sp}^3$  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）

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

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

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

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

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

电子排布为:  $t_{2g}^4 e_g^2$ , 属于高自旋配合物

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

电子排布为:  $t_{2g}^6$ , 属于低自旋配合物

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

电子排布为:  $t_{2g}^3 e_g^2$ , 属于高自旋配合物

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

电子排布为:  $t_{2g}^5$ , 属于低自旋配合物

9. 构型为 $d^1$ 到 $d^{10}$ 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 $d^1$ 到 $d^3$ 、 $d^8$ 到 $d^{10}$ 的过渡金属离子都无高低自旋之分。 $d^4$ 到 $d^7$ 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 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 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  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 溶液中加入等体积的浓度为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O$ :

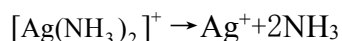
① 计算达到平衡时溶液中 $Ag^+$ 、 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 和 $NH_3$ 的浓度。

② 溶液中加入 $0.010 \text{ mol NaCl}$ 固体, 有无 $AgCl$ 沉淀产生?

解: 混合后, 反应前 $Ag^+$ 的浓度变为 $0.1 \text{ mol/L}$ , 而 $NH_3 \cdot H_2O$ 浓度变为 $0.5 \text{ mol/L}$ (过量)。

可以假定 $Ag^+$ 先全部被转化为 $Ag(NH_3)_2^+$ , 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         $0.5 - 2 \times 0.1 = 0.3$

平衡值:             $0.1 - x$              $x$          $0.3 + 2x$

$$K_{\text{不稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{x(0.3+2x)^2}{0.1-x} = \frac{x0.3^2}{0.1} = 9.1 \times 10^{-8}$$

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

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

所以有沉淀产生

12. 比较  $\text{KSCN}$  溶液使  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  转化为  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$  的反应和  $\text{KCN}$  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  $\text{HNO}_3$       ②  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$       ③  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$  平衡向哪一方向移动?

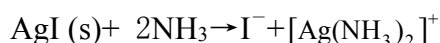
解: ①正反应方向

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  $\text{KCN}$  溶液, 哪一个可溶解较多的  $\text{AgI}$ ?

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:                   $6.0 - 2x$      $x$                    $x$



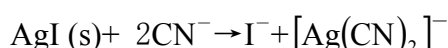
$$K_{\text{转化}}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})}{K_{\text{不稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+)} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

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

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

即1.0L 6.0 mol/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:  $1.0-2y \quad y \quad y$

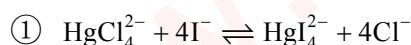
$$K_{\text{转化}}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})}{K_{\text{不稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{CN})^-)} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

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

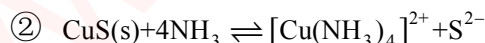
解得:  $y = 0.499 \text{ mol/L}$

即1.0L 1.0 mol/L的KCN可溶解0.499 mol 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:  $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$ ;  $K_{\text{不稳}}^{\theta}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 4.8 \times 10^{-14}$

解: ①  $K^{\theta} = \frac{[\text{Cl}^-]^4[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{I}^-]^4[\text{HgCl}_4^{2-}]} = \frac{K_{\text{不稳}}^{\theta}(\text{HgCl}_4^{2-})}{K_{\text{不稳}}^{\theta}(\text{HgI}_4^{2-})} = \frac{8.5 \times 10^{-16}}{1.5 \times 10^{-30}} = 5.67 \times 10^{-14}$

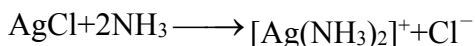
②  $K^{\theta} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CuS})}{K_{\text{不稳}}^{\theta}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})} = \frac{6.3 \times 10^{-36}}{4.8 \times 10^{-14}} = 1.31 \times 10^{-22}$

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

化)。

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

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



平衡浓度:  $6.0 - 10x$   $5x$   $5x$

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

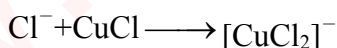
$$= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{9.1 \times 10^{-8}} = 1.978 \times 10^{-3} = \frac{(5x)^2}{(6-10x)^2}$$

解得:  $x=0.049 \text{ mol}$

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

解: 设HCl的最低浓度是 $x \text{ mol/L}$



$x$   $0.1$

$$K^{\ominus} = \frac{[\text{CuCl}_2]^-}{[\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{CuCl}_2]^-}{[\text{Cl}^-]} \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{CuCl})}{K_{\text{不稳}}^{\ominus}([\text{CuCl}_2]^-)}$$

$$= \frac{1.2 \times 10^{-6}}{3.1 \times 10^{-6}} = 0.387 = \frac{0.1}{x}$$

解得:  $x=0.258 \text{ mol/L}$

原HCl:  $0.258 + 0.1 = 0.358 \text{ mol/L}$

18. A溶液25mL, 含 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ ; B溶液25mL, 含 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 。

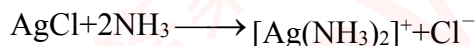
问：为防止A、B溶液混合后析出AgCl沉淀，预先需在A溶液中至少加入6.0 mol·L<sup>-1</sup>的NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O多少毫升？

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(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (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

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{25 \times 0.2}{25 + 25 + x} = \frac{5}{50 + x}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{25 \times 0.2}{25 + 25 + x} = \frac{5}{50 + x}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{6.0 \times x - 0.2 \times 25 \times 2}{25 + 25 + x} = \frac{6.0x - 10.0}{50 + x}$$



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

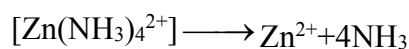
$$= \frac{1.8 \times 10^{-10}}{9.1 \times 10^{-8}} = 1.98 \times 10^{-3}$$

$$= \frac{\left(\frac{5}{50 + x}\right)^2}{\left(\frac{6.0x - 10.0}{50 + x}\right)^2} = \left(\frac{5}{6.0x - 10.0}\right)^2$$

解得：x = 20.4mL

19. 已知 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762\text{V}$ ； $K_{\text{不稳}}^\ominus[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 3.5 \times 10^{-10}$ ，求电极反应 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$ 的 $E^\ominus$ 值。

解：设 $C([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 1\text{mol/L}$ ，平衡时 $C(\text{Zn}^{2+}) = x\text{mol/L}$



平衡浓度：            1 - x                    x            4x

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

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

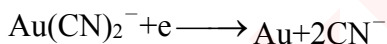
$$\begin{aligned} E^{\ominus} ([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Zn}) &= E^{\ominus} (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0.0592}{2} \lg C(\text{Zn}^{2+}) \\ &= -0.762 + \frac{0.0592}{2} \lg(3.5 \times 10^{-10}) \\ &= -1.042 \text{ V} \end{aligned}$$

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

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

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

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



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

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

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

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  $\text{O}_2$ ;
- 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  $\text{H}_2$ 。

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

② $\text{NH}_3$  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  $[\text{CoCl}_4]^{2+}$  的解离反应

④  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  解离的  $\text{CN}^-$  具有很强的氧化性

## 第8章 卤素 稀有气体

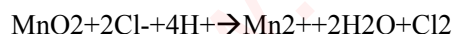
1、计算说明在标准状态下，能否用  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KClO}_3$  氧化盐酸来制取氯气。标准状态下不能制备氯气的物质，请估算需要盐酸浓度大约分别是多大，才能制得氯气。

$$E(\text{KMnO}_4) = E^\ominus(\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}) - E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.507\text{V} - 1.3583\text{V} > 0 \quad \text{能}$$

$$E(\text{KClO}_3) = E^\ominus(\text{ClO}_3/\text{Cl}) - E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.47\text{V} - 1.3583\text{V} > 0 \quad \text{能}$$

$$E(\text{MnO}_2) = E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.224\text{V} - 1.3583\text{V} < 0 \quad \text{不能}$$

$$E(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = E^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Cr}^{3+}) - E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.232\text{V} - 1.3583\text{V} < 0 \quad \text{不能}$$



$$E = E^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} > 0$$

得到： $[\text{H}^+] > 5.14$

## 第9章 氧族元素

9、通过计算说明  $0.10\text{mol MnS}$  能否溶于  $1\text{L } 0.10\text{mol/L HAc}$ ？已知： $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = 2.5 \times 10^{-10}$ ； $K_{\text{a}}(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$ ； $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 9.1 \times 10^{-8}$ ； $K_{\text{a2}}(\text{HS}^-) = 1.1 \times 10^{-12}$ 。

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

$[\text{H}_2\text{S}] = 0.05 \text{ mol/L}$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{a1}} K_{\text{a2}} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{a}} [\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

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

## 第10章 氮族元素

10、在经稀  $\text{HNO}_3$  酸化的化合物 A 溶液中加入  $\text{ANO}_3$  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  $\text{HNO}_3$  时，B 重新析出。将 A 的水溶液以  $\text{H}_2\text{S}$  饱和，得一黄色沉淀 D。D 不溶于稀  $\text{HCl}$ ，但能溶于  $\text{KOH}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  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:  $\text{AsCl}_3$  B:  $\text{AgCl}$  C:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  D:  $\text{As}_2\text{S}_3$  E:  $\text{AsS}_4^{3-}$  F:  $\text{As}_2\text{S}_5$

## 第11章 碳族元素

6.将含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  的固体混合物  $60.0\text{g}$  溶于少量水后稀释到  $2.00\text{L}$ ，测得该溶液的 PH 为  $10.6$ ，试计算原来的混合物中含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  各多少克。 $[\text{K}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)] = 5.61 \times 10^{-11}$

解：设原来的混合物中含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为  $x$  克， $\text{NaHCO}_3$  为  $y$  克。 $x + y = 60$

$$\text{CO}_3^{2-} \text{浓度为 } \frac{x}{106 \times 2} \text{ mol/L}^{-1} \quad \text{HCO}_3^- \text{浓度为 } \frac{y}{84 \times 2} \text{ mol/L}^{-1} \quad [\text{H}^+] = 10^{-10.6}$$



$$[\text{K}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = 5.61 \times 10^{-11}$$

$$y = 44.3\text{g} \quad x = 15.7\text{g}$$

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。

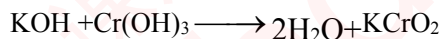
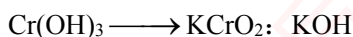
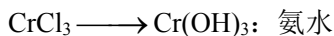
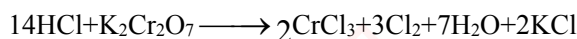
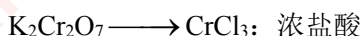
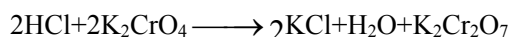
第 13 章 碱金属 碱土金属

6、为什么不能用水，也不能用  $\text{CO}_2$  来扑灭镁的燃烧？请提示一种扑灭镁燃烧的方法。

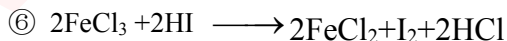
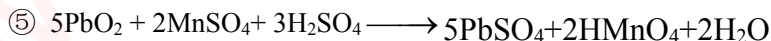
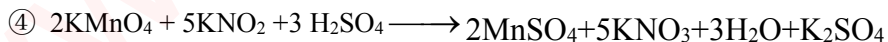
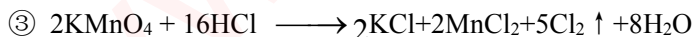
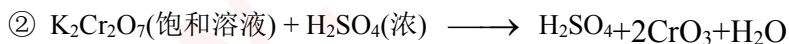
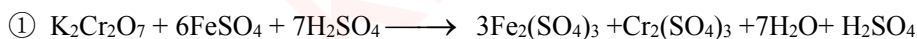
答：镁能将热水分解所以不能用水；高温下  $\text{Mg}$  具有很强的还原性，将  $\text{CO}_2$  还原成  $\text{C}$ ，所以不能用  $\text{CO}_2$ 。可以用沙子。

## 第 14 章 过渡元素(一)

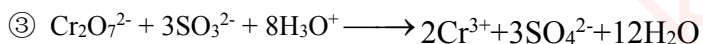
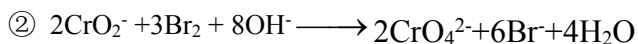
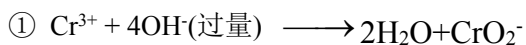
1. 选择适当的试剂, 使下列的前一化合物转化为后一化合物。并写出反应的化学反应方程式。



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。

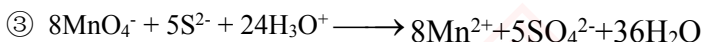
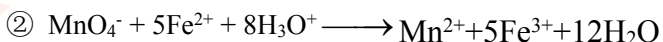
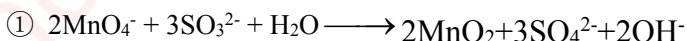
① 当溶于水后，加入  $\text{AgNO}_3$  溶液，其中有  $1/3$  的氯可被沉淀法除去；

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。

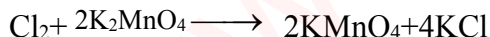
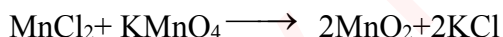
解： $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：一水合氯化二氯·四水合铬(III)

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  $\text{CO}_2$  即得棕黑色沉淀 B 和紫红色溶液 C，B 与浓  $\text{HCl}$  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。

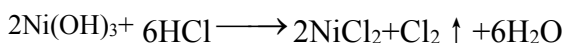
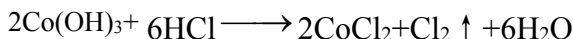
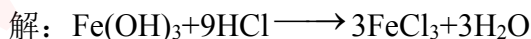
解 A:  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  B:  $\text{MnO}_2$  C:  $\text{KMnO}_4$  D:  $\text{Cl}_2$



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

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

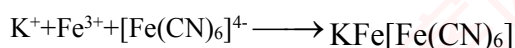
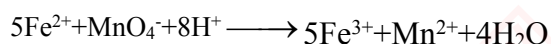
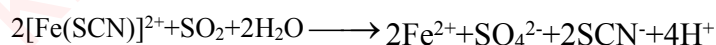
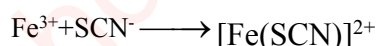
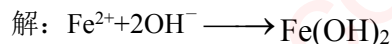
8. 用盐酸处理  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$  各发生什么反应？为什么？



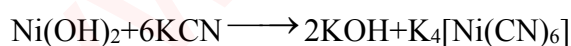
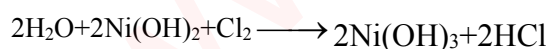
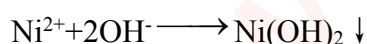
$\text{Fe}^{3+}$  的氧化性比  $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$  的氧化性弱，不能氧化  $\text{Cl}^-$

9. 写出和下述实验现象有关反应的化学方程式：

向含有  $\text{Fe}^{2+}$  离子溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液后，生成白绿色沉淀；渐渐变为棕色。过滤后，用  $\text{HCl}$  溶解棕色沉淀，溶液呈黄色。加入几滴  $\text{KSCN}$  溶液，立即变红色。通入  $\text{SO}_2$  后，红色消失。滴加  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{M}$  溶于稀  $\text{HNO}_3$ ，生成溶液  $\text{A}$ ，其  $\text{M}^{2+}$  的磁矩为  $2.83\text{B.M.}$ 。在溶液  $\text{A}$  中滴加  $\text{NaOH}$ ，生成苹果绿色沉淀  $\text{B}$ 。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 ( $\text{Cl}_2$ ) 氧化为黑色沉淀  $\text{C}$ 。沉淀  $\text{B}$  溶于过量  $\text{KCN}$ ，生成黄色溶液  $\text{D}$ 。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  $\text{sp}^3\text{d}^2$  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  $\text{d}^2\text{sp}^3$  杂化，形成内轨型配合物，没有未成对电子。

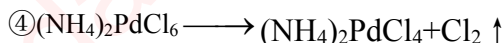
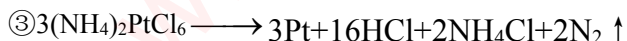
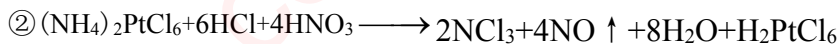
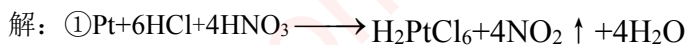
12. 写出下列反应式：

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：

