

课后答案网，用心为你服务！



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

最全最多的课后习题参考答案，尽在课后答案网（www.khdaw.com）！

Khdaw团队一直秉承用心为大家服务的宗旨，以关注学生的学习生活为出发点，

旨在为广大学生朋友的自主学习提供一个分享和交流的平台。

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

无机化学习题参考答案

(文中[#]号应为标准态符号^o)

第一章习题参考答案

1. 求 0.01 kg NaOH、0.10 kg($\frac{1}{2}$ Ca²⁺)、0.10 kg($\frac{1}{2}$ Na₂CO₃)的物质的量。

解 NaOH、 $\frac{1}{2}$ Ca²⁺和 $\frac{1}{2}$ Na₂CO₃的摩尔质量分别为:

$$M(\text{NaOH}) = 40\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M\left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}\right) = 20\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = 53\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以, 它们的物质的量分别为:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{0.01 \times 1000}{40} = 0.25 \text{ (mol)}$$

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}\right) = \frac{0.10 \times 1000}{20} = 5.0 \text{ (mol)}$$

$$n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{0.10 \times 1000}{53} = 1.9 \text{ (mol)}$$

2. 将 5.0g NaOH、NaCl、CaCl₂ 分别置于水中, 配成 500ml 溶液, 试求溶液物质的量浓度 $c(\text{NaOH})$ 、 $c(\text{NaCl})$ 、 $c\left(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2\right)$ 。

解 NaOH、NaCl 和 $\frac{1}{2}$ CaCl₂ 的摩尔质量分别为:

$$M(\text{NaOH}) = 40\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M(\text{NaCl}) = 58.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M\left(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2\right) = 55.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以, 它们的物质的量浓度分别为:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{5.0/40}{500/1000} = 0.25 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{5.0/58.5}{500/1000} = 0.17 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$c\left(\frac{1}{2} \text{CaCl}_2\right) = \frac{5.0/55.5}{500/1000} = 0.18 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

3. Each 100ml blood plasma contains K⁺ of 20mg and Cl⁻ of 366mg. Count their amount of substance concentration, with the unit mmol · L⁻¹.

Key: The amount of substance concentration of K^+ and Cl^- are :

$$c(K^+) = \frac{20/39}{0.100} = 5.13 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$c(Cl^-) = \frac{366/35.5}{0.100} = 103 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

4. 试将 30.0g 蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 试样, 配成下列各种溶液:

$$(1) \rho(C_{12}H_{22}O_{11}) = 105 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) c(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(3) b(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(4) x(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.0186$$

应怎样配制?

$$\text{解 } M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1) V = \frac{30.0}{105} = 0.286 \text{ (L)} = 286 \text{ (ml)}$$

准确称取 30.0g 蔗糖, 用适量蒸馏水溶解后, 加水稀释至 286ml, 混匀, 即可配制成 $105 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖溶液。

$$(2) V = \frac{30.0/342}{0.10} = 0.877 \text{ (L)} = 877 \text{ (ml)}$$

准确称取 30.0g 蔗糖, 用适量蒸馏水溶解后, 加水稀释至 877ml, 混匀, 即可配制成 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖溶液。

$$(3) m(H_2O) = \frac{30.0/342}{0.10} = 0.877 \text{ (kg)} = 877 \text{ (g)}$$

准确称取 30.0g 蔗糖, 溶于 877g 蒸馏水中, 混匀, 即可配制成 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖溶液。

$$(4) x(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{30.0/342}{[30.0/342] + [m(H_2O)/18.0]} = 0.0186$$

$$m(H_2O) = 83.22 \text{ (g)}$$

准确称取 30.0g 蔗糖, 溶于 83.22g 蒸馏水中, 混匀, 即可配制成 $x(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0.0186$ 的蔗糖溶液。

5. 质量分数为 3% 的某 Na_2CO_3 溶液, 密度为 $1.05 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 试求溶液的 $c(Na_2CO_3)$ 、 $x(Na_2CO_3)$ 和 $b(Na_2CO_3)$ 。

$$\text{解 } M(Na_2CO_3) = 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1.05 \times 1000 \times 0.03}{106} = 0.297 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$x(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{3/106}{(3/106) + (97/18)} = 0.005$$

$$b(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{3/106}{97/1000} = 0.292 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

6. 什么叫稀溶液的依数性？难挥发性非电解质稀溶液的四种依数性之间有什么联系？

答 溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压力等性质只与溶质、溶剂微粒数的比值有关，而与溶质的本性无关，因为这类性质的变化规律只适用于稀溶液，所以统称为稀溶液的依数性。

难挥发性非电解质稀溶液的四种依数性之间关系密切，知道一种依数性则可以求出另一种依数性：

$$\frac{\Delta p}{K} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\Pi}{R \cdot T} = b_B$$

7. 293K 时水的饱和蒸气压为 2.338kPa，在 100g 水中溶解 18g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $M = 180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)，求此溶液的蒸气压。

解 葡萄糖溶液中水的摩尔分数为：

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100/18}{(18/180) + (100/18)} = 0.982$$

葡萄糖溶液的蒸气压为：

$$p = p^0 x(\text{H}_2\text{O}) = 2.338 \times 0.982 = 2.30 \text{ (kPa)}$$

8. 有两种溶液在同一温度时结冰，已知其中一种溶液为 1.5g 尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] 溶于 200g 水中，另一种溶液为 42.8g 某未知物溶于 1000g 水中，求该未知物的摩尔质量（尿素的摩尔质量为 $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。

解 由于两溶液在同一温度下结冰，则 $\Delta T_f(\text{尿素}) = \Delta T_f(\text{未知物})$

$$K_f \times \frac{1.5/60}{200/1000} = K_f \times \frac{42.8/M}{1000/1000}$$

$$M(\text{未知物}) = 342.4 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

即该未知物的摩尔质量为 $342.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

9. 测得人体血液的凝固点降低值 $\Delta T_f = 0.56\text{K}$, 求在 310K 时人体血液的渗透压。

解 查表知 $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由于 $\frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\Pi}{R \cdot T}$, 则

$$\frac{0.56}{1.86} = \frac{\Pi}{8.314 \times 310}$$

$$\Pi = 776\text{kPa}$$

10. 排出下列稀溶液在 310K 时, 渗透压由大到小的顺序

(1) $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) $c(\text{NaCl}) = 0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解 在相同温度下, 溶液的渗透压力与渗透浓度成正比, 因此, 可以通过比较溶液渗透浓度的大小, 确定溶液渗透压力的大小。

三种溶液的渗透浓度分别为:

$$c_{\text{os}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.20 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c_{\text{os}}(\text{NaCl}) = 2c(\text{NaCl}) = 2 \times 0.20 = 0.40 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c_{\text{os}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3 \times 0.20 = 0.60 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

所以, 溶液的渗透压力由大到小的顺序为(3)>(2)>(1)。

11. 生理盐水、 $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)溶液、 $12.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碳酸氢钠(NaHCO_3)溶液和 $18.7\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乳酸钠($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$)溶液均为临床上常用的等渗溶液。现取其体积, 按下列配方配成三种混合液:

(1) $\frac{1}{2}(50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + \frac{1}{2}(\text{生理盐水})$

(2) $\frac{1}{3}(18.7\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3) + \frac{2}{3}(\text{生理盐水})$

(3) $\frac{1}{3}(12.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3) + \frac{2}{3}(\text{生理盐水})$

试通过计算回答上述三种混合液是等渗、低渗还是高渗溶液?

解 (1) $\frac{1}{2}(50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + \frac{1}{2}(\text{生理盐水})$ 混合溶液的渗透浓度为:

$$\begin{aligned} c_{\text{os}} &= \frac{1}{2} \times \frac{50}{180} + \frac{1}{2} \times 2 \times \frac{9.0}{58.5} \\ &= 0.293 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 293 \quad (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

所以该混合溶液为等渗溶液。

$$(2) \quad \frac{1}{3}(18.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3) + \frac{2}{3}(\text{生理盐水}) \text{混合溶液的渗透浓度为:}$$

$$c_{\text{os}} = \frac{1}{3} \times 2 \times \frac{18.7}{112} + \frac{2}{3} \times 2 \times \frac{9.0}{58.5}$$

$$= 0.316 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 316 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

所以该混合溶液为等渗溶液。

$$(3) \quad \frac{1}{3}(12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3) + \frac{2}{3}(\text{生理盐水}) \text{混合溶液的渗透浓度为:}$$

$$c_{\text{os}} = \frac{1}{3} \times 2 \times \frac{12.5}{84} + \frac{2}{3} \times 2 \times \frac{9.0}{58.5}$$

$$= 0.304 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 304 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

所以该混合溶液为等渗溶液。

12. 将 1.01g 胰岛素溶于适量水中配制成 100ml 溶液,测得 298K 时该溶液的渗透压力为 4.34kPa, 试问该胰岛素的分子量为多少?

$$\text{解 } M(\text{胰岛素}) = \frac{m}{\Pi V} RT = \frac{1.01}{4.34 \times 0.1} \times 8.314 \times 298$$

$$= 5.77 \times 10^3 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

所以胰岛素的分子量为 5.77×10^3 。

13. 将 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液 12ml 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液 100ml 混合以制备 AgCl 溶胶, 试写出此溶胶的胶团结构式。

解 用 KCl 溶液和 AgNO_3 溶液制备 AgCl 溶胶的反应式为:

其中 KCl 和 AgNO_3 的物质的量分别为:

$$n(\text{KCl}) = 0.02 \times 0.012 = 2.4 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0.05 \times 0.100 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

由于 AgNO_3 过量, 因此生成的 AgCl 溶胶为正溶胶, 其胶团结构式为:

$$[(\text{AgCl})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$$

14. 溶胶具有稳定性的原因有哪些? 用什么方法可破坏其稳定性。

答 溶胶具有相对稳定性的原因是:

(1) 胶团双电层中的吸附离子和反离子都是溶剂化的, 胶粒被溶剂化离子所包围, 形成了一层溶剂化保护膜。溶剂化膜既可以降低胶粒的表面能,

又可以阻止胶粒之间的接触，从而提高了溶胶的稳定性。

(2) 同种溶胶中的胶粒带有相同电荷，相互间的静电斥力使胶粒不易聚集成大颗粒，保持了溶胶的稳定。

(3) 由于溶胶的分散程度很大，胶粒很小，布朗运动剧烈，能反抗重力作用而不下沉。

在溶胶中加入电解质或者加入与胶粒带相反电荷的溶胶或者将溶胶加热等都可以破坏溶胶的相对稳定性，使溶胶发生聚沉。

第二章 电解质溶液

1. 计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液的离子强度。

$$\text{解: } I = \frac{1}{2} (0.30 \times 1^2 + 0.10 \times 3^2) = 0.6$$

2. 应用德拜—休克尔极限公式计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 溶液中的离子平均活度因子。

$$\text{解: KCl } I=0.1$$

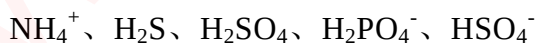
$$\lg y_{\pm} = -0.509 |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 1 \times \sqrt{0.1} = -0.16 \quad y_{\pm} = 0.69$$

3. 计算 $0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 溶液在 398K 时的渗透压: (1) 用浓度计算; (2) 用活度计算 ($y_{\pm}=0.92$)。

$$\text{解: } (1) \pi = i c R T = 2 \times 0.005 \times 8.314 \times 398 = 33.09 (\text{kPa})$$

$$(2) \pi = i y_{\pm} c R T = 2 \times 0.92 \times 0.005 \times 8.314 \times 398 = 30.44 (\text{kPa})$$

4. 写出下列酸的共轭碱的化学式:



5. 写出下列碱的共轭酸的化学式:



6. 根据质子理论判断下列各分子或离子在水溶液中哪些是酸? 哪些是碱? 哪些是两性物质?

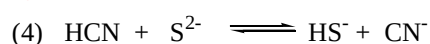
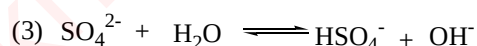
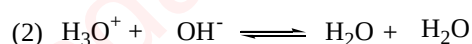
HS^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 NH_3 、 H_2S 、 HAc 、 OH^- 、 H_2O 、 NO_2^-

解：酸： H_2S 、 HAc

碱： CO_3^{2-} 、 NH_3 、 OH^- 、 NO_2^-

两性物质： HS^- 、 H_2PO_4^- 、 H_2O

7. 判断下列酸碱反应进行的方向：



解：(1) $K_a(\text{HAc}) > K_a(\text{HCO}_3^-)$ 反应正向进行

(2) $K_a(\text{H}_3\text{O}^+) > K_a(\text{H}_2\text{O})$ 反应正向进行

(3) $K_a(\text{H}_2\text{O}) < K_a(\text{HSO}_4^-)$ 反应逆向进行

(4) $K_a(\text{HCN}) > K_a(\text{HS}^-)$ 反应正向进行

8. 已知 HCOOH 在 298K 时, $K_a = 1.77 \times 10^{-4}$, 求其共轭碱的 K_b 是多少?

解: $K_b = K_w / K_a = 10^{-14} / (1.77 \times 10^{-4}) = 5.65 \times 10^{-11}$

9. 将 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙酸 (HPr) 溶液 125ml 加水稀释至 400ml; 求稀释后溶液的 pH 值 (HPr 的 $K_a = 1.38 \times 10^{-5}$)。

解: 稀释后丙酸浓度为 $0.4 \times 125 / 400 = 0.125 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$$c/K_a > 500 \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times c} = \sqrt{1.38 \times 10^{-5} \times 0.125} = 1.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 2.88$$

10. 计算下列溶液的 pH 值:

(1) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 水与 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 等体积混合后的溶液。

(2) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 水与 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 等体积混合后的溶液。

(3) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 与 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 等体积混合后的溶液。

解: (1) 混合后, 全部生成浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl :

$$K_a(\text{NH}_4^+) = K_w / K_b = 10^{-14} / (1.79 \times 10^{-5}) = 5.59 \times 10^{-10}$$

$$c/K_a > 500 \quad [H^+] = \sqrt{K_a \times c} = \sqrt{5.59 \times 10^{-10} \times 0.1} = 7.48 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 5.13$$

(2) 混合后, 全部生成浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Ac :

$$c \cdot K_a(\text{NH}_4^+) > 20K_w, c > 20K_a(\text{HAc})$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{K_a(\text{NH}_4^+) \times K_a(\text{HAc})} = \sqrt{5.59 \times 10^{-10} \times 1.74 \times 10^{-5}} = 9.86 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 7.01$$

(3) 混合后, 全部生成浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc :

$$K_b(\text{Ac}^-) = K_w / K_a(\text{HAc}) = 10^{-14} / (1.74 \times 10^{-5}) = 5.75 \times 10^{-10}$$

$$c/K_b > 500 \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times c} = \sqrt{5.75 \times 10^{-10} \times 0.1} = 7.58 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pOH} = 5.12 \quad \text{pH} = 8.88$$

11. 在 $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 溶液中, 加入 NH_4Cl 晶体, 使其溶解后浓度为 $0.20 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求加入 NH_4Cl 前后, NH_3 水中的 $[\text{OH}^-]$ 及解离度。

解: 加入 NH_4Cl 前

$$c/K_b > 500 \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times c} = \sqrt{1.79 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.34 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\alpha = [\text{OH}^-] / c = (1.34 \times 10^{-3} / 0.1) \times 100\% = 1.34\%$$

加入 NH_4Cl 后, 有 $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$

设平衡时溶液中 $[\text{OH}^-]$ 为 $x \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则



$$0.1 - x \approx 0.1 \quad 0.2 + x \approx 0.2 \quad x$$

$$0.2x / 0.1 = K_b = 1.79 \times 10^{-5} \quad [\text{OH}^-] = x = 8.95 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\alpha = [\text{OH}^-] / c = 8.95 \times 10^{-3}\%$$

12. 近似计算 $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 及 $[\text{PO}_4^{3-}]$,

由计算结果可得出什么结论?

$$\text{解: } c/K_{a1} > 500 \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \times c} = \sqrt{6.92 \times 10^{-3} \times 0.1} = 2.63 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2.63 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = [HPO_4^{2-}]$$

$$[HPO_4^{2-}] = K_{a2} = 6.17 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$\begin{aligned} [PO_4^{3-}] &= K_{a3} [HPO_4^{2-}] / [H^+] = (4.79 \times 10^{-13} \times 6.17 \times 10^{-8}) / (2.63 \times 10^{-2}) \\ &= 1.12 \times 10^{-18} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

13. 欲使 H_2S 饱和溶液(浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中 $[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 应控制溶液的 pH 值为多大?

$$\text{解: } K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] / [\text{H}_2\text{S}]$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a1} K_{a2} [\text{H}_2\text{S}] / [\text{S}^{2-}]} = \sqrt{8.91 \times 10^{-8} \times 1.12 \times 10^{-12} \times 0.10 / (1.0 \times 10^{-13})} \\ &= 3.16 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 3.50$$

14. 在氨水中加入下列物质, 对氨水的解离度、解离常数、溶液的 pH 值有何影响?

(1) NH_4Cl (2) NaCl (3) H_2O (4) NaOH

解: 对解离常数均无影响

(1) NH_4Cl $\alpha \downarrow$ $\text{pH} \downarrow$

(2) NaCl $\alpha \uparrow$ $\text{pH} \uparrow$

(3) H_2O $\alpha \uparrow$ $\text{pH} \downarrow$

(4) NaOH $\alpha \downarrow$ $\text{pH} \uparrow$

第三章 沉淀溶解平衡

1. 溶度积常数的意义是什么? 离子积和溶度积有何区别? 溶度积与前述几个平衡常数 (K_a 、 K_b 、 K_w) 比较有何异同?

略。

2. 已知 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 是 5.7×10^{-12} , 若溶液中 Mg^{2+} 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

OH⁻浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，下列哪种判断沉淀生成的方式是正确的？

(1) $(1.0 \times 10^{-4})(2.0 \times 10^{-4})^2 = 4.0 \times 10^{-12} < K_{\text{sp}}$ 不沉淀；

(2) $(1.0 \times 10^{-4})(2 \times 2.0 \times 10^{-4})^2 = 1.6 \times 10^{-11} > K_{\text{sp}}$ 生成沉淀。

解：(2) 正确。

3. 已知室温下 PbI_2 的溶解度为 $S \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则其 K_{sp} 为 S^3 还是 $4S^3$ ？

解： $K_{\text{sp}}=4s^3$

4. 判断下列说法是否正确？

(1) 两种难溶电解质， K_{sp} 大者，溶解度必也大；

(2) AgCl 的 $K_{\text{sp}}=1.76 \times 10^{-10}$ ， Ag_3PO_4 的 $K_{\text{sp}}=1.05 \times 10^{-10}$ ，在 Cl^- 和 PO_4^{3-} 浓度相同的溶液中，滴加 AgNO_3 溶液，先析出 Ag_3PO_4 沉淀；

(3) 在一定温度下， AgCl 饱和溶液中 Ag^+ 及 Cl^- 浓度的乘积是常数；

(4) 沉淀转化的方向是由 K_{sp} 大的转化为 K_{sp} 小的。

解：(1) 不正确，(2) 不正确，(3) 正确，(4) 不正确。

5. 在下列难溶物中，哪些不能通过 K_{sp} 计算得到可靠的溶解度数值： BaCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2S_3 、 BaSO_4 、 AgCl 、 BaCrO_4 。

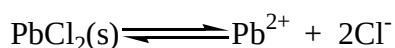
解： BaCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2S_3 。

6. 溶度积规则的内容是什么？使用时应注意什么问题？什么叫沉淀溶解平衡中的同离子效应？盐效应？

略。

7. PbCl_2 在 $0.130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液中的溶解度是 $5.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，计算在同温度下 PbCl_2 的 K_{sp} 。

解：沉淀平衡时有：



$$S \qquad 0.130+S \quad 2S$$

$$\approx 0.130$$

$$\text{即 } [\text{Pb}^{2+}] \approx 0.130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2S = 2 \times 5.7 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\therefore K_{\text{sp}} (\text{AgCl}) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$= 0.130 \times (2 \times 2.57 \times 10^{-3})^2$$

$$= 1.69 \times 10^{-5}$$

8. 在 $0.0015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MnSO_4 溶液 10ml 中, 加入 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水 5ml, 能否生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀? 如在上述 MnSO_4 溶液中先加 0.49g 固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 然后再加 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水 5ml, 是否有沉淀生成?

解: 查表得 $K_{\text{sp}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 2.06 \times 10^{-14}$

$$K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.79 \times 10^{-5}$$

(1) 混合液中 $c(\text{Mn}^{2+}) = 0.0015 \times 10/15 = 0.0010 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.15 \times 5/15 = 0.050 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

由 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 离解产生的 $[\text{OH}^-]$ 为:

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_{\text{b}} \cdot c} = \sqrt{1.79 \times 10^{-5} \times 0.05} = 9.5 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$IP = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.0010 \times (9.5 \times 10^{-4})^2 = 9.0 \times 10^{-10}$$

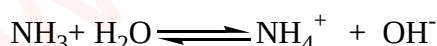
$\therefore IP > K_{\text{sp}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) (2.06 \times 10^{-14})$

$\therefore$ 有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成

(2) 由 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 离解产生的 $[\text{NH}_4^+]$ 为

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{(0.49/132) \times 2}{15 \times 10^{-3}} = 0.49 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的加入对氨水的离解产生同离子效应:



$$0.05 - x \qquad 0.49 + x \qquad x$$

$$\approx 0.05 \qquad \approx 0.49$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{b}}[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$= \frac{1.79 \times 10^{-5} \times 0.05}{0.49} = 1.83 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$IP = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.0010 \times (1.83 \times 10^{-6})^2 = 3.35 \times 10^{-15}$$

$\therefore IP < K_{\text{sp}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) (2.06 \times 10^{-14})$

$\therefore$ 没有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成

9. 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_2 溶液中, 通入 H_2S 气体, 制成饱和溶液, 欲使 Fe^{2+} 不生成 FeS 沉淀, 溶液中的 pH 值最大为多少?

解: 查表得 $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 1.59 \times 10^{-19}$

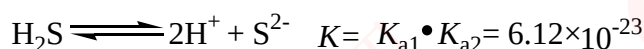
H_2S 的 $K_{\text{a1}} = 5.1 \times 10^{-8}$, $K_{\text{a2}} = 1.2 \times 10^{-15}$

方法一:

要使 Fe^{2+} 不形成沉淀, $[\text{S}^{2-}]$ 需用小于:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1.59 \times 10^{-19}}{0.10} = 1.59 \times 10^{-18} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

而 H_2S 饱和溶液的浓度为 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{\text{a1}} K_{\text{a2}} = 6.8 \times 10^{-23}$$

代入数据得:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 \times 1.59 \times 10^{-18}}{0.10} = 6.12 \times 10^{-23}$$

解得 $[\text{H}^+] = 1.96 \times 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ $\text{pH} = 2.71$

即溶液中最大 pH 值应为 2.71

方法二:

用 HCl 溶解 0.10 mol MS(s) 所需的 $[\text{H}^+]$ 计算

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{\text{a1}} K_{\text{a2}} [\text{H}_2\text{S}] [\text{M}^{2+}]}{K_{\text{sp}}(\text{MS})}} \\ &= \sqrt{\frac{(5.1 \times 10^{-8}) \times (1.20 \times 10^{-15}) \times 0.10 \times 0.10}{1.59 \times 10^{-19}}} \\ &= 1.96 \times 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad \text{pH} = 2.71 \end{aligned}$$

即溶液中最大 pH 值应为 2.71

10. 若溶液中 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度皆为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算说明能否利用氢氧化物的分步沉淀使二者分离?

解: 查表得 $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.64 \times 10^{-39}$

$$K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5.66 \times 10^{-12}$$

根据溶度积原理, 使 Fe^{3+} 完全沉淀所需 OH^- 的最低浓度为

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-6}}}$$

$$= 1.38 \times 10^{-11} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pOH} = 10.86$$

$$\text{pH} = 3.14$$

Mg^{2+} 不沉淀, 溶液中 OH^- 的最高浓度为

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5.66 \times 10^{-12}}{0.10}}$$

$$= 7.5 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pOH} = 5.12$$

$$\text{pH} = 8.88$$

只要将 OH^- 浓度控制在 $1.38 \times 10^{-11} \sim 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 即 pH 控制在 $3.14 \sim 8.88$ 之间, 即可使 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 分离。若用 NaOH 来控制这样的条件是困难的, $\text{NH}_4^+ \sim \text{NH}_3$ 缓冲液可满足这个要求。

11. 解释下列现象:

(1) CaC_2O_4 溶于盐酸而不溶于醋酸;

(2) 将 H_2S 通入 ZnSO_4 溶液中, ZnS 沉淀不完全; 但如在 ZnSO_4 溶液中先加入 NaAc , 再通入 H_2S , 则 ZnS 沉淀相当完全。

解: (1) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的酸性比盐酸弱而比醋酸强。

(2) 提示: 由于 pH 的原因。

第四章 缓冲溶液

1. 下列混合溶液是否具有缓冲作用?为什么?

- ① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 50ml 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 溶液 50ml 混合。
- ② $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液 50ml 与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 25ml 混合。
- ③ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液 50ml 与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液 25ml 混合。

④ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液 50ml 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液 10ml 混合。

⑤ $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液 50ml 与 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc 溶液 50ml 混合。

解：(1)(2)(4) 具有缓冲作用，(3)(5) 无缓冲作用。因为 (1)(2) 中存在着足够浓度的共轭酸碱对，(4) 是 $\text{pH} < 3$ 的强酸，(3)(5) 中无足够浓度的共轭酸碱对。

2. 今需配制 pH 为 7.40 的缓冲液 100ml，问应取 $0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2HPO_4 溶液和 $0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液各若干 ml (H_3PO_4 的 $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.80$)?

$$\text{解： } \text{pH} = \text{pK}_{\text{a}2} + \lg \frac{V(\text{HPO}_4^{2-})}{V(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \quad \text{即} \quad 7.4 = 6.80 + \lg \frac{V(\text{HPO}_4^{2-})}{100 - V(\text{HPO}_4^{2-})}$$

$$\text{解得： } V(\text{HPO}_4^{2-}) = 80(\text{ml}) \quad \text{则} \quad V(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 100 - 80 = 20(\text{ml})$$

3. 欲配制 pH 为 5.00 的缓冲溶液，需称取多少 g 的 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体，溶解在 500ml $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 中? (HAc 的 $\text{pK}_{\text{a}} = 4.75$)

$$\text{解： 设需 } \text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ mol， 根据 } \text{pH} = \text{pK}_{\text{a}} + \lg \frac{n(\text{Ac}^-)}{n(\text{HAc})},$$

$$\text{有： } 5.0 = 4.75 + \lg \frac{n(\text{Ac}^-)}{500 \times 0.500 / 1000}$$

$$\text{解得： } n(\text{Ac}^-) = 0.445(\text{mol})$$

$$\therefore \text{需称取 } \text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ 的质量为： } 0.445 \times 136 = 60.52(\text{g})$$

4. 已知 $\text{Tris} \cdot \text{HCl}$ 在 37°C 时的 pK_{a} 为 7.85，今欲配制 pH 为 7.40 的缓冲液，问在含有 Tris 和 $\text{Tris} \cdot \text{HCl}$ 各为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 100ml 中，需加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液多少 ml?

解：设需加入 HCl 的体积为 x ml 根据

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}} + \lg \frac{[\text{Tris}]}{[\text{Tris} \cdot \text{H}^+]}, \quad \text{有}$$

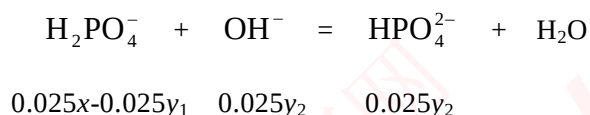
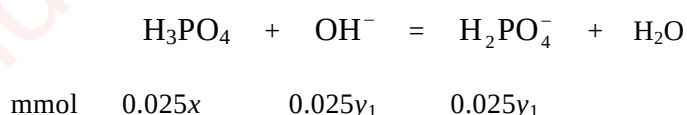
$$7.4 = 7.85 + \lg \frac{(100 \times 0.05 - 0.05x) / (100 + x)}{(100 \times 0.05 + 0.05x) / (100 + x)}$$

$$\text{解得： } x = 47.6(\text{ml})$$

5. 用 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液配成 pH 为 7.4 的缓冲溶液 100ml, 需加入 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液与之中和, 试计算所需 H_3PO_4 溶液与 NaOH 溶液的体积。

解: 根据题意, 应用 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 缓冲对。

设需 H_3PO_4 x ml, 与 H_3PO_4 反应的 NaOH 为 y_1 ml, 与 HPO_4^{2-} 反应的 NaOH 为 y_2 ml。



$$\therefore x = y_1$$

$$\therefore x + y_1 + y_2 = 100, \quad x = y_1$$

$$\therefore y_2 = 100 - 2x$$

$$7.4 = 7.21 + \lg \frac{0.025y_2}{0.025x - 0.025y_2}$$

解得: $x = 38.34(\text{ml})$, 即需要 H_3PO_4 38.34ml。

NaOH 需要: $100 - 38.34 = 61.66(\text{ml})$

6. 用弱酸 $\text{HA}(\text{pK}_a = 5.30)$ 和它的盐 NaA 配制成 pH 为 5.00 的缓冲溶液, 在这个溶液 100ml 中, 加入 10mmol HCl 后, 若 pH 值改变了 0.30 单位, HA 与 NaA 原来的浓度必须是多少?

$$\text{解: } 5.00 = 5.30 + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\therefore \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0.50 \quad (1)$$

加 H^+ 后 pH 降低值为 4.70, 则:

$$4.70 = 5.30 + \lg \frac{100[\text{A}^-] - 10}{100[\text{HA}] + 10}$$

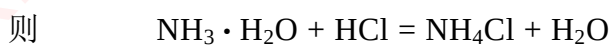
$$\therefore \frac{100[A^-]-10}{100[HA]+10} = 0.25 \quad (2)$$

联立 (1) (2) 两方程, 解得: $[HA]=0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

7. 今有 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 2.00 L $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 若配制 $\text{pH}=9.60$ 的缓冲溶液, 在不加水的情况下, 最多可配制多少 ml 缓冲溶液? 其中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4^+ 的浓度各为多少?

解: 设配制前 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体积 $V_1 \text{ L}$ 。



$$\text{起始} \quad 0.20V_1 \quad 0.20 \quad 0$$

$$\text{平衡} \quad 0.20V_1-0.20 \quad 0 \quad 0.20$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{n(\text{NH}_4^+)}$$

$$\text{即} \quad 9.60 = 9.25 + \lg \frac{0.20V_1 - 0.20}{0.20}$$

$$V_1 = 3.24 (\text{L})$$

$$\text{缓冲溶液总体积 } V = 3.24 + 2.00 = 5.24 (\text{L})$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \frac{0.20V_1 - 0.20}{V} = 0.085 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0.20}{V} = 0.038 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

8. 试计算总浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的巴比妥缓冲溶液的最大缓冲容量和 pH 为 8.00 时的缓冲容量(已知: 巴比妥酸 $\text{p}K_{a1}=7.40$)。

$$\text{解: } \beta_{\text{最大}} = 0.576 \times c_{\text{总}} = 0.576 \times 0.100 = 0.576 (\text{mmol} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1})$$

根据 $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$, 有:

$$8.00 = 7.40 + \lg \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}, \text{ 解得: } \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = 3.98$$

$$\text{又} \because [\text{B}^-] + [\text{HB}] = 0.100$$

$$\therefore [\text{B}^-] = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HB}] = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\beta = 2.303 \times \frac{0.080 \times 0.020}{0.100} = 0.037 \text{ (mmol} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1})$$

第五章 化学反应中的能量变化□

1. 指出在 W 、 Q 、 U 、 H 、 S 、 G 、 p 、 T 、和 V 中, 哪些是状态函数? 哪些的变量只由始态、终态决定? 哪些数值与变化途径有关?

解: 略。

2. 试说明 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_f H_m^\#$ 、 $\Delta_c H_m^\#$ 、 $\Delta_r S_m^\#$ 、 $\Delta_f G_m^\#$ 、 $\Delta_r G_m^\#$ 和 $\Delta_r G_m$ 各物理量的意义?

解: 略。

3. 下列说法是否正确? 为什么?

(1) 放热反应均为自发反应。

(2) 生成物的分子数比反应物多, 则反应的 $\Delta_r S$ 必为正值。

(3) 稳定单质的 $\Delta_f H_m^\#$ 、 $\Delta_f G_m^\#$ 和 $S_m^\#$ 皆为零。

(4) 若反应的 $\Delta_r G_{m, 298}^\# > 0$, 则该反应在任何条件下均不能自发进行。

(5) 凡是自发反应都是快速反应。

解: (1) 不正确 (2) 不正确 (3) 不正确 (4) 正确 (5) 不正确

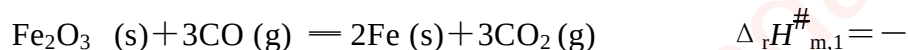
4. 已知 298.15K, 100 kPa 时:



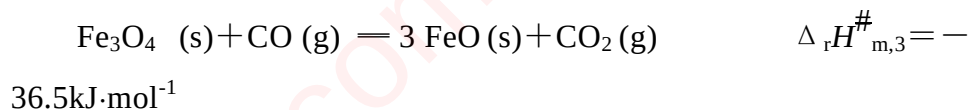
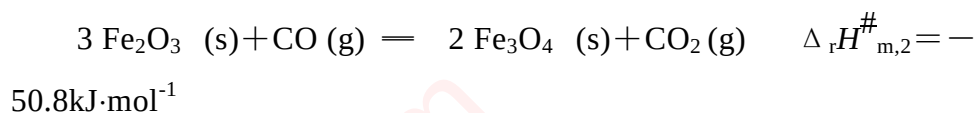
试求反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\#$ 值。

解: $\Delta_r H_m^\# = \Delta_r H_{m,2}^\# - \Delta_r H_{m,1}^\# = -136.3 - (-241.8) = 105.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

5. 已知下列热化学方程式:



26.7 kJ · mol⁻¹



① 不用查表, 计算反应 $\text{FeO} (\text{s}) + \text{CO} (\text{g}) = \text{Fe} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ 的 $\Delta_r H_{\text{m}}^\#$ 。

② 利用① 的结果和附录的数据计算 $\text{FeO} (\text{s})$ 的标准生成焓。

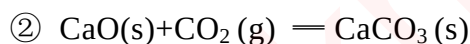
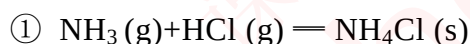
$$\begin{aligned} \text{解: (1)} \quad \Delta_r H_{\text{m}}^\# &= \frac{-\Delta_r H_{\text{m},3}^\# - 1/2 \Delta_r H_{\text{m},2}^\#}{3} + \frac{1}{2} \Delta_r H_{\text{m},1}^\# \\ &= \frac{36.5 - 1/2 \times (-50.8)}{3} + \frac{1}{2} \times (-26.7) = 7.28 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$(2) \quad \because \Delta_r H_{\text{m}}^\# = \Delta_f H_{\text{m},\text{CO}_2(\text{g})}^\# - (\Delta_f H_{\text{m},\text{FeO}(\text{s})}^\# + \Delta_f H_{\text{m},\text{CO}(\text{g})}^\#)$$

$$\text{即} \quad 7.28 = -393.51 - \Delta_f H_{\text{m},\text{FeO}(\text{s})}^\# - (-110.52)$$

$$\therefore \Delta_f H_{\text{m},\text{FeO}(\text{s})}^\# = -290.27 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

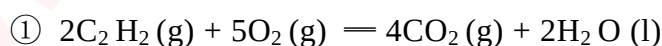
6. 用标准生成焓($\Delta_f H_{\text{m}}^\#$)计算下列反应在 298.15K 和 100 kPa 下的反应热。



$$\begin{aligned} \text{解: (1)} \quad \Delta_r H_{\text{m}}^\# &= \Delta_f H_{\text{m},\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})}^\# - (\Delta_f H_{\text{m},\text{NH}_3(\text{g})}^\# + \Delta_f H_{\text{m},\text{HCl}(\text{g})}^\#) \\ &= -314.4 - [(-46.11) + (-92.307)] = -175.98 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \Delta_r H_{\text{m}}^\# &= \Delta_f H_{\text{m},\text{CaCO}_3(\text{s})}^\# - (\Delta_f H_{\text{m},\text{CaO}(\text{s})}^\# + \Delta_f H_{\text{m},\text{CO}_2(\text{g})}^\#) \\ &= -1206.9 - [(-635.09) + (-393.51)] = -178.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

7. 用标准燃烧热($\Delta_c H_{\text{m}}^\#$)计算下列反应在 298K 和 100 kPa 下的反应热。



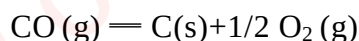
$$\begin{aligned} \text{解: (1)} \quad \Delta_r H_{\text{m}}^\# &= 2 \times \Delta_c H_{\text{m},\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})}^\# + 5 \times \Delta_c H_{\text{m},\text{O}_2(\text{g})}^\# - (4 \times \Delta_c H_{\text{m},\text{CO}_2(\text{g})}^\# + 2 \times \Delta_c H_{\text{m},\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\#) \\ &= 2 \times (-1299.6) + 5 \times 0 - (4 \times 0 + 2 \times 0) = -2599.2 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$(2) \quad \because \Delta_r H_{\text{m}}^\# = \Delta_c H_{\text{m},\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}^\# - (\Delta_c H_{\text{m},\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})}^\# + \Delta_c H_{\text{m},\text{H}_2(\text{g})}^\#)$$

$$= \Delta_c H_{m, C_2H_5OH(l)}^\# - (\Delta_c H_{m, CH_3CHO(l)}^\# + \Delta_f H_{m, H_2O(l)}^\#)$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\# = -1366.8 - (-1166.4) - (-285.83) = 85.43 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

8. CO 是汽车尾气的主要污染源，有人设想以加热分解的方法来消除之：

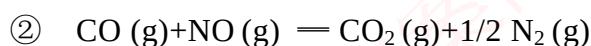
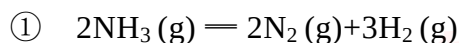


试从热力学角度判断该设想能否实现？

$$\text{解：} \because \Delta_r G_m^\# = -\Delta_f G_{m, CO(g)}^\# = 137.15 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > 0$$

$\therefore$ 该设想无法实现

9. 计算下列反应在 298K 时的 $\Delta_r G_m^\#$ ，并指出反应在标准态下自发进行的方向。



$$\text{解：(1) } \because \Delta_r G_m^\# = \Delta_f G_{m, N_2(g)}^\# + 3\Delta_f G_{m, H_2(g)}^\# - 2\Delta_f G_{m, NH_3(g)}^\#$$

$$= 0 + 3 \times 0 - 2 \times (-16.5) = 33.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > 0$$

$\therefore$ 标态下自发向左进行

$$\text{(2) } \because \Delta_r G_m^\# = (\Delta_f G_{m, CO_2(g)}^\# + \frac{1}{2} \Delta_f G_{m, N_2(g)}^\#) - (\Delta_f G_{m, CO(g)}^\# + \Delta_f G_{m, NO(g)}^\#)$$

$$= -394.36 + 0 - (-137.15 + 86.57) = -343.78 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) < 0$$

$\therefore$ 标态下自发向右进行

10. 甲醇的分解反应如下： $CH_3OH(l) \rightarrow CH_4(g) + 1/2 O_2(g)$

① 298.15K 时该反应的 $\Delta_r S_m^\#$ 及 $\Delta_r G_m^\#$ 各是多少？

② 在 298.15K、100 kPa 下该分解反应能否自发进行。

③ 标准状态下该反应分解时的最低温度为多少？

$$\text{解：(1) } \Delta_r S_m^\# = S_{m, CH_4(g)}^\# + \frac{1}{2} S_{m, O_2(g)}^\# - S_{m, CH_3OH(l)}^\#$$

$$= 186.15 + \frac{1}{2} \times 205.03 - 127 = 161.67 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_m^\# = \Delta_f G_{m, CH_4(g)}^\# + \frac{1}{2} \Delta_f G_{m, O_2(g)}^\# - \Delta_f G_{m, CH_3OH(l)}^\#$$

$$= -50.75 + 0 - (-166.4) = 115.7 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$(2) \quad \because \Delta_r G_m^\# > 0$$

$\therefore$ 该条件下分解反应不能自发进行

$$(3) \quad \Delta_r G_m^\# = \Delta_r H_m^\# - T\Delta_r S_m^\# < 0 \text{ 时发生分解反应}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\# &= \Delta_f H_{m, \text{CH}_4(\text{g})}^\# + \frac{1}{2} \Delta_f H_{m, \text{O}_2(\text{g})}^\# - \Delta_f H_{m, \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})}^\# \\ &= -74.81 + 0 - (-238.7) = 163.9 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\therefore T > \frac{\Delta_r H_m^\#}{\Delta_r S_m^\#} = \frac{163.9 \times 1000}{161.67} = 1014 \text{ K}$$

11. 计算反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 773K 时的 $\Delta_r G_m^\#$

及 $K_p^\#$ 。(设 273K→773K 范围内的 $\Delta_r H_m^\#$ 和 $\Delta_r S_m^\#$ 保持不变。)

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_r H_m^\# &= (\Delta_f H_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\# + \Delta_f H_{m, \text{H}_2(\text{g})}^\#) - (\Delta_f H_{m, \text{CO}(\text{g})}^\# + \Delta_f H_{m, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\#) \\ &= [(-393.51) + 0] - [(-110.52) + (-241.82)] = -41.17 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\# &= (S_{m, \text{CO}_2(\text{g})}^\# + S_{m, \text{H}_2(\text{g})}^\#) - (S_{m, \text{CO}(\text{g})}^\# + S_{m, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\#) \\ &= (213.6 + 130.58) - (197.56 + 188.72) = -42.1 \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\# &= \Delta_r H_m^\# - T\Delta_r S_m^\# \\ &= -41.17 \times 1000 - 773 \times (-42.1) = -8626.7 \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\# = -2.303RT \lg K_p^\#$$

$$\lg K_p^\# = -\frac{\Delta_r G_m^\#}{2.303RT} = \frac{8626.7}{2.303 \times 8.314 \times 773} = 0.583$$

$$\therefore K_p^\# = 3.83$$

12. 反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 在 727K 时 $K_p^\# = 3.45$, 计算在 827K 时的 $K_p^\#$ 值 ($\Delta_r H_m^\# = -189 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 可视为常数)。

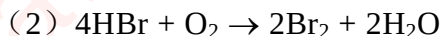
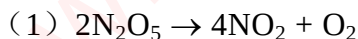
$$\text{解: } \lg \frac{K_{p,2}^\#}{K_{p,1}^\#} = \frac{\Delta_r H_m^\#}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\lg \frac{K_{p,2}^\#}{3.45} = \frac{-189 \times 1000}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{827 - 727}{727 \times 827} \right) = -1.642$$

$$\therefore K_{p,2}^{\#} = 0.0787$$

第六章 化学反应速率

1. 试用各组分浓度随时间的变化率表示下列反应的瞬时速率，并写出各速率之间的相互关系。



解：

$$(1) v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = \frac{1}{4} \cdot \frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} = \frac{dc(\text{O}_2)}{dt}$$

$$(2) v = -\frac{1}{4} \cdot \frac{dc(\text{HBr})}{dt} = -\frac{dc(\text{O}_2)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dc(\text{Br}_2)}{dt}$$

2. 已知五氧化二氮的分解反应 实验数据如下表：

时 间(s)	0	500	1000	1500	2000	2500	3000
$c(\text{N}_2\text{O}_5) (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	5.00	3.52	2.48	1.75	1.25	0.87	0.61

(1) 试求 500 ~ 2000s 的平均速率；

(2) 画出时间对浓度的关系曲线，求 1500s 时的瞬时速率。

解： (1) $\bar{v} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \times \left(\frac{1.25 - 3.52}{2000 - 500} \right) = 7.57 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
 (2) 作 $c \sim t$ 图 (图略)，由图求得 1500 s 时切线的斜率，取斜率的负值即为此时的瞬时速率。

3. 某气体 A 的分解反应为： $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ 。当 A 的浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，反应速率为 $0.014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果该反应分别属于：(1) 零级反应，(2) 一级反应；(3) 二级反应，则当 A 的浓度等于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，反应速率各是多少？

解： (1) 零级反应速率方程式为： $v = k_0$ ，故 $v = 0.014 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ ；

(2) 一级反应速率方程式为： $v = k_1 c$ ，

$$\therefore v_1 = k_1 c_1, \quad k_1 = v_1 / c_1 = 0.014 / 0.50 = 0.028 (\text{s}^{-1})$$

$$\therefore v = k_1 c = 0.028 \times 1.0 = 0.028 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

(3) 二级反应速率方程式为： $v = k_2 c^2$ ，

$$\therefore v_1 = k_2 c_1^2, \quad k_2 = v_1 / c_1^2 = 0.014 / 0.50^2 = 0.056 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\therefore v = k_2 c^2 = 0.056 \times 1.0^2 = 0.056 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

4. 已知在 660K 时, 测得反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 实验数据如下:

起始浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		起始速率($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$c(\text{NO})$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{O}_2)$ 降低速率
0.010	0.010	2.5×10^{-3}
0.010	0.020	5.0×10^{-3}
0.030	0.020	4.5×10^{-2}

试求: (1) 反应速率方程式和反应级数;

(2) 此温度下的反应速率常数;

(3) 当 $c(\text{NO}) = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{O}_2) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率。

解: (1) 设反应速率方程式为: $v = k_1 c^x(\text{NO}) c^y(\text{O}_2)$

则:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{c_1(\text{NO})}{c_2(\text{NO})} \right)^x \left(\frac{c_1(\text{O}_2)}{c_2(\text{O}_2)} \right)^y$$

代入 $c(\text{NO}) = 0.010$ 的两组数据, 可得 $y = 1$;

代入 $c(\text{O}_2) = 0.020$ 的两组数据, 可得 $x = 2$;

故反应速率方程式为 $v = k c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2)$, 反应级数为 $2 + 1 = 3$ 。

$$(2) \quad k = v / [c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2)] = 2.5 \times 10^{-3} / (0.010^2 \times 0.010) = 2.5 \times 10^3 (\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$(3) \quad v = k c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2) = 2.5 \times 10^3 \times 0.015^2 \times 0.025 = 0.014 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

5. 假定 $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$ 为基元反应, 已知反应速率常数 $k = a (\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ 。现在恒温下将 2mol A 和 1mol B 置于 1L 容器内混合。

试求: (1) A 和 B 各用去一半时的反应速率;

(2) A 和 B 各用去 2/3 时的反应速率。

解: 依题意, 该反应的速率方程式为: $v = k_1 c^2(\text{A}) c(\text{B}) = a c^2(\text{A}) c(\text{B})$

$$(1) \quad v_1 = a \times 1^2 \times 0.5 = 0.5 a (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$(2) \quad v_2 = a \times [(1/3) \times 2]^2 \times [(1/3) \times 1] = 0.15 a (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

6. 在 650K 时, 丙酮的分解反应为一级反应, 测得在 200min 时, 丙酮的浓度为 $0.0300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 400min 时丙酮的浓度为 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

试求: (1) 反应速率常数;

(2) 丙酮的起始浓度。

解: (1) 一级反应: $\ln c = -k_1 t + \ln c_0$

$$\therefore \ln 0.0300 = -k_1 \times 200 + \ln c_0$$

$$\ln 0.0200 = -k_1 \times 400 + \ln c_0$$

$$\therefore k_1 = 2.03 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$(2) \ln c_0 = k_1 t + \ln c_0 = 2.03 \times 10^{-3} \times 200 + \ln 0.0300$$

$$c_0 = 0.045 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

7. 已知某药物分解 30%即为失效。药物溶液的质量浓度为 $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 一年后质量浓度降为 $4.2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若此药物分解反应为一级反应, 计算此药物的半衰期和有效期。

解: 一级反应: $k_1 t = \ln(c_0 / c)$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{12} \ln \frac{5}{4.2} = 1.45 \times 10^{-2} \text{ (月}^{-1}\text{)}$$

半衰期:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1} = 47.8 \text{ (月)}$$

有效期:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{1.45 \times 10^{-2}} \ln \frac{1}{0.70} = 24.6 \text{ (月)}$$

8. 某抗生素在人体血液中呈现一级反应。如果给病人在上午 8 时注射一针抗生素, 然后在不同时刻 t 后测定抗生素在血液中的质量浓度, 得到如下数据:

t (h)	4	8	12	16
ρ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	4.80	3.26	2.22	1.51

试求: (1) 反应的速率常数和半衰期;

(2) 若抗生素在血液中的质量浓度不低于 $3.7\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 才为有效, 问大约何时应注射第二针?

解法一 (作图法):

(1) 以 $\lg c \sim t$ 作图, 由直线斜率可得 k_1 , 进而求得 $t_{1/2}$;

(2) 据图, 由直线截距可求得 c_0 , 继而求得 t 。

解法二（代数法）：

(1) 将各相邻两组数据代入公式 $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$ ，可得 k_i 分别等于 0.0967、0.0961 和 0.0963，取平均值 $k_1 = 9.64 \times 10^{-2}$ ，
 $\therefore t_{1/2} = 0.693 / k_1 = 0.693 / (9.64 \times 10^{-2}) = 7.2 \text{ (h)}$

(2) 据 $\ln c_0 = \ln c + k_1 t$

分别代入 $t = 4, 8, 12, 16 \text{ (h)}$ 时数据，
 分别得到 $c_0 = 7.06, 7.05, 7.06, 7.06$ ；取平均值 $c_0 = 7.06 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1})$

又：
$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{9.64 \times 10^{-2}} \ln \frac{7.06}{3.7} = 6.7 \text{ (h)}$$

故第二针应在下午二点半左右注射。

9. 环氧乙烷的热分解反应是一级反应。在 651K 时此反应的半衰期为 365 分钟，反应的活化能是 $219.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试估算环氧乙烷在 723K 时分解 75% 所需用的时间。

解：已知： $T_1 = 651 \text{ K}, T_2 = 723 \text{ K}, t_{1/2} = 365 \text{ min}, E_a = 219.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

10. α - 溴代丙酸遇热按下式分解，属于一级反应：



反应前 ($t = 0$) 取一定体积的 α - 溴代丙酸溶液，用 NaOH 标准溶液滴定，消耗 10.00ml。然后将温度升高至 TK 开始反应。反应进行 $t \text{ min}$ 后，滴定相同体积的溶液（包括反应物和生成物），所消耗的同一 NaOH 标准溶液的体积如下：

时间 $t \text{ (min)}$	0	100	200
消耗 NaOH 溶液的体积 $V \text{ (ml)}$	10.00	10.25	10.50

试求： (1) 此反应的速率常数；
 (2) 此反应的半衰期；
 (3) α - 溴代丙酸分解 1/3 所需要的时间。

解： (1) 设 NaOH 浓度为 a ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), α -溴代丙酸溶液体积为 V (ml),

则 α -溴代丙酸溶液的起始浓度: $c_0 = 10.00 a / V$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

由反应式可知: HBr 所消耗 NaOH 体积 = t 分钟后所消耗 NaOH 体积 - 反应前($t=0$) 所消耗 NaOH 体积

$t_1 = 100 \text{ min}$ 时::

$$c(\text{HBr}) = (10.25 - 10.00) \times a / V = 0.25 a / V \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\alpha\text{-溴代丙酸}) = (10.00 - 0.25) \times a / V = 9.75 a / V \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{据 } \ln \frac{c_0}{c} = k_1 t \text{ 有: } k_1' = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{100} \ln \frac{10.00}{9.75} = 2.53 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$$

$$\text{同理, 由 } t_2 = 200 \text{ min 可得: } k_1'' = \frac{1}{200} \ln \frac{10.00}{9.50} = 2.56 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$$

$$\therefore k_1 = (k_1' + k_1'') / 2 = 2.54 \times 10^{-4}$$

$$(2) \text{ 半衰期 } t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1} = \frac{0.693}{2.54 \times 10^{-4}} = 2728 (\text{min})$$

$$(3) \quad t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{\frac{2}{3}c_0} = 1596 (\text{min})$$

11. 在 301K 时, 鲜牛奶大约 4 小时变酸, 但在 278K 冰箱内可保持 48 小时。

假定反应速率与变酸时间成反比, 试估算牛奶变酸反应的活化能。

解: 已知: $T_1 = 278 \text{ K}$, $t_1 = 48 \text{ h}$, $T_2 = 301 \text{ K}$, $t_2 = 4 \text{ h}$;

依题意: $v \propto 1/t$

设反应速率方程为: $v = k \cdot c^n$

$$\text{则有: } \frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2 / c^n}{v_1 / c^n} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{t_1}{t_2}$$

$$\therefore E_a = \frac{2.303RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

$$= \frac{2.303RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{t_1}{t_2}$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \times 278 \times 301}{(301 - 278)} \lg \frac{48}{4} = 75.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

12. 人体内某一酶催化反应的活化能是 $50.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算发烧 40°C 的病人与正常人 (37°C) 相比该反应的反应速率加快的倍数。

解：已知： $E_a = 50.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_1 = 310 \text{ K}$, $T_2 = 313 \text{ K}$,

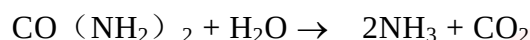
$$\therefore v \propto k$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

$$= \frac{50.0 \times 10^3 \times (313 - 310)}{2.303 \times 8.31 \times 310 \times 313} = 0.1859$$

$$\therefore \frac{v_2}{v_1} = 1.20 \text{ (倍)}$$

13. 尿素的水解反应如下：



无酶存在时反应的活化能为 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当尿素酶存在时，反应的活化能降为 $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设有、无酶存在时反应的频率因子 A 值相同。

试计算：（1）在 298 K 时，由于尿素酶的催化作用，反应速率是无酶存在时的多少倍？

（2）无酶存在时，温度要升高到何值时才能达到酶催化时的反应速率？

解：已知： $E_{a1} = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{a2} = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$

（1）设反应速率方程为： $v = k \cdot c^n$, 则 $v_2 / v_1 = k_2 / k_1$

据
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

有
$$\ln k_2 = -\frac{E_{a2}}{RT_2} + \lg A$$

$$\ln k_1 = -\frac{E_{a1}}{RT_1} + \lg A$$

依题意： $T_2 = T_1 = 298 \text{ K}$ ：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT}$$

$$= \frac{120 \times 10^3 - 46 \times 10^3}{8.314 \times 298} = 29.868$$

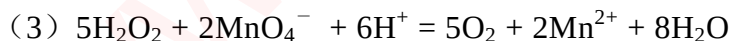
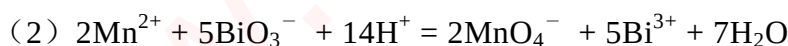
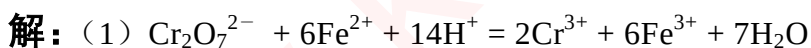
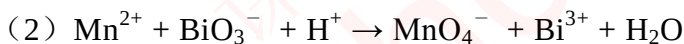
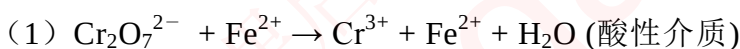
$$k_2 / k_1 = 9.4 \times 10^{12}$$

$$\therefore v_2 / v_1 = 9.4 \times 10^{12}$$

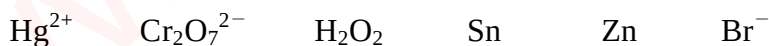
$$\begin{aligned}
 (2) \quad & \therefore \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\
 & \frac{T_2 - 298}{298 \times T_2} = \frac{R}{E_a} \ln \frac{k_2}{k_1} \\
 & = \frac{8.314}{120 \times 10^3} \lg 9.4 \times 10^{12} = 2.07 \times 10^{-3} \\
 & \therefore T_2 = 777.3(\text{K})
 \end{aligned}$$

第七章 氧化还原与电极电势

1. 用离子-电子法配平下列氧化还原反应式



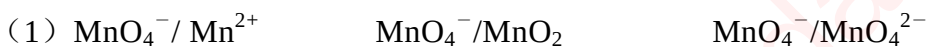
2. 根据标准电极电势表, 将下列氧化剂、还原剂按照由强到弱分别排列成序:



解: 氧化剂由强到弱: $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{Hg}^{2+}$

还原剂由强到弱: $\text{Zn} > \text{Sn} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Br}^-$

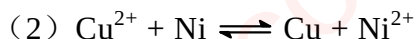
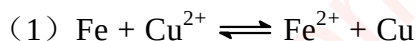
3. 查出下列电对的 φ^θ 值, 判断哪一种物质是最强的氧化剂? 哪一种物质是最强的还原剂?



解: (1) MnO_4^- 是最强的氧化剂, MnO_4^{2-} 是最强的还原剂。

(2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 是最强的氧化剂, Cr 是最强的还原剂。

4. 若下列反应在原电池中正向进行, 试写出电池符号和电池电动势的表示式。



解: (1) $(-) \text{Fe} | \text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cu} (+)$

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

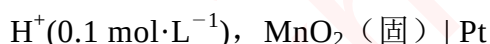
$$= \varphi^{\#}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^{\#}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

(2) $(-) \text{Ni} | \text{Ni}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cu} (+)$

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

$$= \varphi^{\#}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^{\#}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

5. 求出下列原电池的电动势, 写出电池反应式, 并指出正负极。



解: (1) $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Fe}^{3+} (0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{I}^{-} (0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{I}_2(\text{s}) | \text{Pt}$

设右边为正极, 左边为负极

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

$$= \varphi^{\#}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{I}^{-}]} - \varphi^{\#}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= 0.535 - 0.771 + 0.0592 \lg \frac{1}{0.0001 \times 0.0001}$$

$$= 0.238 \text{ V} > 0$$

$\therefore$ 假设正确, 电池反应式为 $\text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+} = 2\text{I}^{-} + 2\text{Fe}^{3+}$



设右边为正极, 左边为负极

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

$$= \varphi^{\#}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{Mn}^{2+}]} - \varphi^{\#}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0.0592$$

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= 0.3406\text{V} > 0$$

∴ 假设正确，电池反应式为 $\text{MnO}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

6. 将铜片插入盛有 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$ 溶液的烧杯中，银片插入盛有 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 溶液的烧杯中，组成一个原电池。

(1) 写出原电池符号；

(2) 写出电极反应式和电池反应式；

(3) 求该电池的电动势。

解：(1) $(-)\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Ag}^+(0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Ag}(+)$

(2) 正极反应 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

负极反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

①×2+②得电池反应式： $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} = 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$

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

$$= \varphi^{\#}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg [\text{Ag}^+] - \varphi^{\#}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= 0.7996 + 0.0592 \lg 0.5 - 0.3402 - \frac{0.0592}{2} \lg 0.5$$

$$= 0.4505(\text{V})$$

7. 在 $\text{pH} = 3$ 和 $\text{pH} = 6$ 时， KMnO_4 是否能氧化 I^- 离子和 Br^- 离子？

解： $\varphi^{\#}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535\text{V}$ ， $\varphi^{\#}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.08\text{V}$

在酸性条件下： $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^{\#}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592}{5} \lg [\text{H}^+]^8$$

$\text{pH} = 3$ 时

$$\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 + \frac{0.0592}{5} \lg (10^{-3})^8$$

$$=1.226(\text{V})$$

既大于 $\varphi^\#(\text{I}_2/\text{I}^-)$, 也大于 $\varphi^\#(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$, 所以既能够氧化 I^- , 也能够氧化 Br^- 。

$$\text{PH}=6 \text{ 时 } \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=0.942\text{V}$$

$$\text{此时, } \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi^\#(\text{I}_2/\text{I}^-),$$

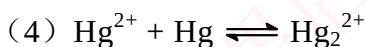
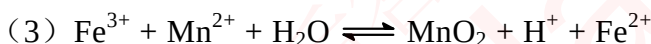
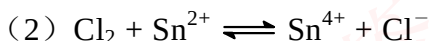
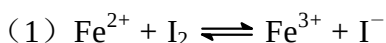
$$\text{但 } \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) < \varphi^\#(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$$

$\therefore \text{KMnO}_4$ 能氧化 I^- , 却不能氧化 Br^- 。

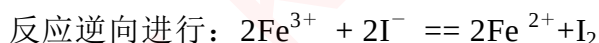
8. 今有一种含有 Cl^- , Br^- , I^- 三种离子的混合溶液, 欲使 I^- 离子氧化成 I_2 , 而又不使 Br^- 和 Cl^- 离子氧化, 在常用的氧化剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中选择哪一种才能符合要求?

解: 只能选择 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

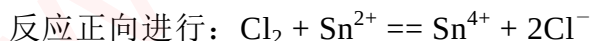
9. 配平下列反应方程式, 并根据标准电极电势判断下列反应进行的方向。



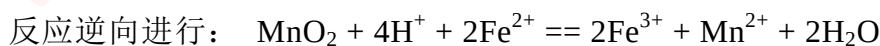
$$\text{解: (1) } E^\# = \varphi^\#(\text{I}_2/\text{I}^-) - \varphi^\#(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.535 - 0.771 = -0.236\text{V} < 0$$



$$(2) E^\# = \varphi^\#(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^\#(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 1.358 - 0.154 = 1.204\text{V} > 0$$



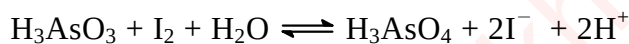
$$(3) E^\# = \varphi^\#(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\#(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = -0.437\text{V} < 0$$



$$(4) E^\# = \varphi^\#(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - \varphi^\#(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.106\text{V} > 0$$



10. 已知 $\varphi^\#(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.559\text{V}$, $\varphi^\#(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535\text{V}$, 试计算下列反应:



在 298K 时的平衡常数。如果 pH = 7, 反应朝什么方向进行?

$$\begin{aligned}\text{解: } \lg K &= \frac{nE^\#}{0.0592} = \frac{n(\varphi^\#_{(+)} - \varphi^\#_{(-)})}{0.0592} \\ &= \frac{2 \times (0.535 - 0.559)}{0.0592} = -0.81\end{aligned}$$

$$\therefore K = 0.15$$

由于 $E^\# < 0$

$\therefore$ 此时反应逆向进行

当 pH=7 时, $[H^+] = 10^{-7}$, 其它浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned}E &= \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} \\ &= \varphi^\#(I_2/I^-) - \varphi^\#(H_3AsO_4/H_3AsO_3) - \frac{0.0592}{2} \lg [H^+]^2 \\ &= 0.535 - 0.559 - \frac{0.0592}{2} \lg (10^{-7})^2 \\ &= 0.39V > 0\end{aligned}$$

$\therefore$ 反应正向进行。

$$11. \text{ 已知: } Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe \quad \varphi^\# = -0.44V$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad \varphi^\# = +0.771V$$

该电池反应式为: $3Fe^{2+} = Fe + 2Fe^{3+}$

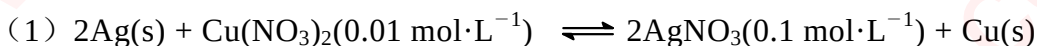
计算该电池的 $E^\#$ 值及电池反应的 $\Delta_r G_m^\#$, 并判断反应能否正向自发进行?

$$\text{解: } E^\# = \varphi^\#_{(+)} - \varphi^\#_{(-)} = -0.44 - 0.771 = -1.211V < 0$$

$$\Delta_r G_m^\# = -nFE^\# = -2 \times 96485 \times (-1.211) = 233.69(kJ) > 0$$

$\therefore$ 反应不能自发进行。

12. 根据下列反应组成电池, 写出电池组成式, 计算 298K 时的电动势, 并判断反应自发进行的方向。



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

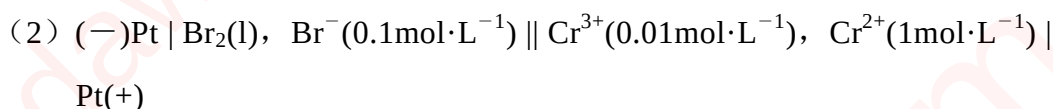
$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

$$= 0.34 - 0.7996 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$= -0.46 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.01}{0.1^2}$$

$$= -0.46(\text{V}) < 0$$

故反应逆向自发进行。



$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

$$= -0.41 - 1.087 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Br}^-]^2}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$= -1.68(\text{V}) < 0$$

故反应逆向自发进行。

13. 已知 $[\text{Sn}^{2+}] = 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(1) 判断下列反应进行的方向 $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$

(2) 计算上述反应的平衡常数 K 。

解: (1) $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$

$$= \varphi^\#(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varphi^\#(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$= -0.126 - (-0.136) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.100}{0.100}$$

$$= 0.010\text{V} > 0$$

故反应正向进行。

$$(2) \lg K = \frac{n[\varphi^\#_{(+)} - \varphi^\#_{(-)}]}{0.0592} = \frac{2 \times 0.010}{0.0592} = 0.34$$

$$\therefore K = 2.18$$

14. 已知 $\varphi^\#(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.065\text{V}$, $\varphi^\#(\text{IO}_3^-, \text{H}^+/\text{I}_2) = 1.20\text{V}$

(1) 写出标准状态下自发进行的电池反应式;

(2) 若 $[\text{Br}^-] = 0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而其它条件不变, 反应将如何进行?

(3) 若调节溶液 $\text{pH} = 4$, 其它条件不变, 反应将如何进行?

解: (1) $\varphi^\#(\text{IO}_3^-, \text{H}^+/\text{I}_2) > \varphi^\#(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$

故电池反应为: $2\text{IO}_3^- + 10\text{Br}^- + 12\text{H}^+ == \text{I}_2 + 5\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

$$(2) E = \varphi^\#(\text{IO}_3^-, \text{H}^+/\text{I}_2) - \varphi^\#(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + (0.0592/10)\lg[\text{Br}^-]^{10}$$

$$= 1.20 - 1.065 + 0.0592\lg 0.0001$$

$$= -0.101(\text{V}) < 0$$

故反应逆向进行。

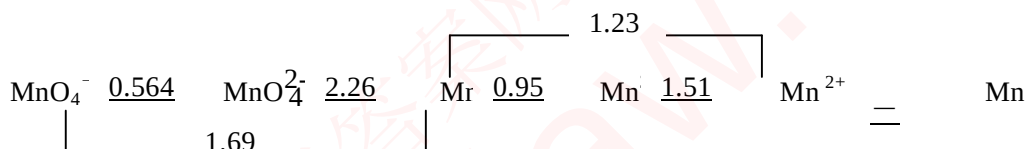
$$(3) E = \varphi^\#(\text{IO}_3^-, \text{H}^+/\text{I}_2) - \varphi^\#(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + (0.0592/10)\lg[\text{H}^+]^{12}$$

$$= 1.20 - 1.065 + (0.0592 \times 12/10)\lg 10^{-4}$$

$$= -0.15(\text{V}) < 0$$

故反应逆向进行。

15. 已知锰的元素电势图为:

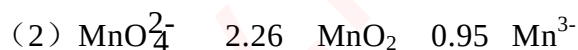


(1) 求 $\varphi^\#(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$;

(2) 确定 MnO_2 可否发生歧化反应?

(3) 指出哪些物质会发生歧化反应并写出反应方程式。

解: (1) $\varphi^\#(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = (0.564 + 2 \times 2.26 + 0.95 + 1.51)/5 = 1.51(\text{V})$



$$E^\# = \varphi^\#_{(\text{右})} - \varphi^\#_{(\text{左})} < 0, \text{MnO}_2 \text{ 不能歧化成 } \text{MnO}_4^{2-} \text{ 和 } \text{Mn}^{3+}$$



$$E^\# = \varphi^\#_{(\text{右})} - \varphi^\#_{(\text{左})} < 0, \text{MnO}_2 \text{ 不能歧化成 } \text{MnO}_4^- \text{ 和 } \text{Mn}^{2+}$$

$\therefore \text{MnO}_2$ 不能发生歧化反应

(3) 同理, MnO_4^{2-} 和 Mn^{3+} 能发生歧化反应。

16. 在 298K 时, 测定下列电池的 $E = +0.48\text{V}$, 试求溶液的 pH 值。

(-) Pt, $\text{H}_2(100\text{kPa})|\text{H}^+(x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})||\text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})|\text{Cu} (+)$

解: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 == \text{Cu} + 2\text{H}^+$

$$E = E^\# - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]p_{\text{H}_2}}$$

$$\begin{aligned}
 0.48 &= \varphi^{\#}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^{\#}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) - \frac{0.0592}{2} \lg[\text{H}^{+}]^2 \\
 &= 0.34 - \frac{0.0592}{2} \lg[\text{H}^{+}]^2 \\
 -\lg[\text{H}^{+}]^2 &= 2.36 \\
 \therefore \text{pH} &= 2.0
 \end{aligned}$$

第八章 原子结构和元素周期表

1. 如何理解电子的波动性？电子波与电磁波有什么不同？

解：略。

2. 如果电子的速度是 $7 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，那么该电子束的 de Broglie 波长应该是多少？

解： $\lambda = 1039 \text{ pm}$ 。 $\lambda = 1039 \text{ pm}$

3. 设子弹质量为 10 克，速度为 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，试根据 de Broglie 式和测不准关系式，用计算说明宏观物质主要表现为粒子性，它们的运动服从经典力学规律（设子弹速度的测不准量为 $\Delta v_x = 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ）。

解： $\lambda = 6.6 \times 10^{-26} \text{ nm}$ ，很小，可忽略，说明子弹等宏观物质主要表现为粒子性。

$\Delta x = 6.6 \times 10^{-29} \text{ m}$ ，很小，可忽略，说明子弹有确定的运动轨道。

4. 写出下列各能级或轨道的名称：

(1) $n = 2, l = 1$ (2) $n = 3, l = 2$ (3) $n = 5, l = 3$

(4) $n = 2, l = 1, m = -1$ (5) $n = 4, l = 0, m = 0$

解：(1) 2p 能级 (2) 3d 能级 (3) 5f 能级 (4) 2p_y 轨道 (5) 4s 轨道

5. 氮的价层电子排布是 $2s^2 2p^3$ ，试用 4 个量子数分别表明每个电子的运动状态。

解： 2, 0, 0, 1/2; 2, 0, 0, -1/2;

2, 1, 0, +1/2; 2, 1, 1, +1/2; 2, 1, -1, +1/2。

6. 以下各“亚层”哪些可能存在？包含多少轨道？

- (1) 2s (2) 3f (3) 4p (4) 5d

解：(1) 1 个轨道， $n = 2$, $l = 0$, m 只能为 0，即有 1 个轨道。

(2) 无此亚层， $n = 3$, l 只能为 0, 1, 2，不能为 3。

(3) 3 个轨道， $n = 4$, $l = 1$, m 能为 0, +1, -1，有 3 个轨道。

(4) 5 个轨道， $n = 5$, $l = 2$, m 能为 0, ± 1 , ± 2 ，有 5 个轨道

7. 按所示格式填写下表：

原子序数	电子排布式	价层电子排布	周期	族
49				
	$1s^2 2s^2 2p^6$			
		$3d^5 4s^1$		
			6	ⅡB

解：

原子序数	电子排布式	价层电子排布	周期	族
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	$5s^2 5p^1$	5	ⅢA
10		$2s^2 2p^6$	2	0
24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$		4	ⅥB
80	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$		

8. 不参考周期表，试给出下列原子的电子排布式和未成对电子数：

- (1) 第 4 周期第七个元素；
 (2) 第 4 周期的稀有气体元素
 (3) 原子序数为 38 的元素的最稳定离子；

(4) 4p 轨道半充满的主族元素。

解：第 4 周期是第一个长周期，其中开始出现含 3d 电子的元素。其外层电子层数等于周期数 4。

(1) 第七个元素，除 4s 电子充满外，还应有 5 个 3d 电子，电子排布式为： $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ ，未成对电子数为 5。

(2) 本周期最后一个元素，3d、4s、4p 电子均因全充满，电子排布式为 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$ ，未成对电子数为 0；

(3) 第 4 周期最后一个元素序数为 36，所以 Z=38 的元素，应是第 5 周期第 2 个元素，其电子排布为 $[\text{Kr}]5s^2$ ，其最稳定的离子应为 +2 价离子，电子排布式为 $[\text{Kr}]$ ，未成对电子数为 0；

(4) 这应是第 4 周期的主族元素，3d 和 4s 均应已充满，所以，它的电子排布式应为

$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$ ，未成对的电子数为 3。

9. 写出下列离子的电子排布式： Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^+ 。

解： $\text{Ag}^+:[\text{Kr}]4d^{10}$ $\text{Zn}^{2+}: [\text{Ar}]3d^{10}$

$\text{Fe}^{3+}: [\text{Ar}]3d^5$ $\text{Cu}^+: [\text{Ar}]3d^{10}$

10. 将下列原子按电负性降低的次序排列，并解释理由：

As、F、S、Ca、Zn

解：F、S、As、Zn、Ca

11. 基态原子价层电子排布满足下列条件之一的是哪一类或哪一个元素？

(1) 具有 2 个 p 电子；

(2) 有 2 个量子数为 $n = 4, l = 0$ 的电子，有 6 个量子数为 $n = 3$ 和 $l = 2$

的电子；

(3) 3d 为全充满，4s 只有一个电子的元素。

解：(1) $ns^2 np^2$ IVA 主族 (2) $3d^6 4s^2$ Fe (3) $3d^{10} 4s^1$ Cu

12. Give the values of n and l for the following subshells:

(1) $2s$; (2) $4f$; (3) $5d$.

解: (1) 3,0

(2) 4,3

(3) 5,2

13. Give the electron configuration of the valence shells of

(1) Na; (2) Cr; (3) Cu; (4) Cl

解: (1) $3s^1$

(2) $3d^5 4s^1$

(3) $3d^{10} 4s^1$

(4) $3s^2 3p^5$

第九章 共价键和分子间作用力

1. 根据价键理论写出下列分子的结构式:

BBr_3 、 CS_2 、 SiH_4 、 PCl_5 、 C_2H_4

解: 略。

2. 分别用 VB 法和 MO 法说明下列双原子分子共价键的类型。

O_2 、 B_2 、 CO

解: 略

3. 试用轨道杂化理论说明下列分子的空间构型。

PF_3 、 $COCl_2$ 、 C_2H_4 、 $SiCl_4$ 、 H_2S

解: PF_3 : sp^3 不等性杂化, 分子结构为三角锥型。

$COCl_2$: sp^2 杂化, 分子结构为平面三角形。

C_2H_4 : sp^2 杂化, 分子结构为平面三角形。

$SiCl_4$: sp^3 等性杂化, 分子结构为正四面体型。

H_2S : sp^3 不等性杂化, 其中两个 sp^3 杂化轨道分别为孤对电子占有, 另两个分别与 H 成键, 故分子结构为 V 型。

4. 试用轨道杂化理论说明, BF_3 是平面三角形的空间构型, 而 NF_3 却是三角锥形。

解: BF_3 中 B 的价电子结构为 $2s^2 2p^1$, 形成分子时, 进行 sp^2 杂化, 三个 sp^2 杂化轨道分别与三个 F 原子的 p 轨道成键, 故 BF_3 分子为平面三角形; NF_3 中的 N 价电子结构为 $2s^2 2p^3$, 形成分子时, 进行 sp^3 不等性杂化, 其中一个

sp^3 杂化轨道为孤对电子占有，另三个电子分别与 F 成键，故分子结构为三角锥型。

5. Use the valence shell electron-pair repulsion theory to predict for each of the following: (1) the geometric arrangement of electron pairs around the central atom, (2) the molecule shape.



解： NO_2 ：价电子对数 $=(5+0)/2=2.5$ ，相当于 3，有 1 对孤对电子，V 形构型。

SF_6 ：价电子对数 $=(6+6)/2=6$ ，无孤对电子，八面体构型。

SO_3^{2-} ：价电子对数 $=(6+2)/2=4$ ，有一对孤对电子，三角锥体构型。

ClO_3^- ：价电子对数 $=(7+1)/2=4$ ，有一对孤对电子，三角锥体构型。

NH_4^+ ：价电子对数 $=(5+4-1)/2=4$ ，有一对孤对电子，四面体构型。

6. 用 VB 法和 MO 法分别说明 H_2 能稳定存在，而 He_2 不能稳定存在。

解：VB 法认为共价键具有饱和性，H 原子有一个未成对电子，故可以和另一个 H 原子构成 H_2 分子，而 He 原子无未成对电子，已饱和故不能形成 He_2 。
按照 MO 法， H_2 的键级为 1，而 He_2 的键级为 0，所以 H_2 能稳定存在而 He_2 不能稳定存在。

7. Predict the relative stabilities of the species O_2^+ , O_2 , O_2^- according to molecular orbital theory.

解： O_2^+ 的键级 $=(10-5)/2=2.5$

O_2 的键级 $=(10-6)/2=2$

O_2^- 的键级 $=(10-7)/2=1.5$

所以，稳定性： $O_2^+ > O_2 > O_2^-$

8. 试用 MO 法说明 N_2^+ 和 CN^- 的磁性。

解： N_2^+ 的分子轨道中电子排布为：

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 = (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2px})^1$$

其中有一个未成对电子，所以 N_2^+ 为顺磁性物质。

CN⁻ 的分子轨道中电子排布为：

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2 = (\pi_{2pz})^2(\sigma_{2px})^2$$

无未成对电子，故 CN⁻ 为反磁性物质。

9. 分别用价键理论和价键轨道理论写出 BeCl₂ 的空间构型，并比较两者的异同。

解：略。

10. 试用 HMO 法写出 SO₃ 的空间构型，并说明此分子是否有极性？

解：由于 SO₃ 分子结构为平面正三角形，分子含有中四中心六电子Π键(Π₄⁶)，结构对称，故 SO₃ 分子无极性。

11. 区别下列名词

- (1) 分子构型和分子的电子构型；
- (2) 杂化轨道和分子轨道；
- (3) 等性杂化和不等性杂化；
- (4) 成键分子轨道和非键分子轨道；
- (5) 极性键和极性分子；
- (6) 化学键和氢键。

解：略。

12. 下列说法是否正确？

- (1) 原子形成共价键的数目与其基态时所含有的未成对电子数相等；
- (2) 直线形分子是非极性分子；
- (3) 凡是三原子组成的直线形分子，中心原子是以 sp 杂化方式成键的。
- (4) 同类分子中，分子越大，分子间作用力也越大。

解：(1) 不正确；(2) 不正确；

(3) 不正确；(4) 正确。

13. 下列分子中，哪些分子具有对称的空间构型？哪些分子有极性？

SO₂、NH₃、H₂S、CHCl₃、PCl₃、BeF₂、CCl₄、Cl₂

解：具有对称的空间构型的分子有：BeF₂、CCl₄、Cl₂。

有极性的分子有：SO₂、NH₃、H₂S、CHCl₃、PCl₃。

14. 解释下列现象：

(1) F 的电负性大于 O，但 HF 的沸点却低于 H_2O ；

(2) 乙醇(C_2H_5OH)和二甲醚(CH_3OCH_3)分子式相同，但前者的沸点为 $78.5^\circ C$ ，后者却为 $-23^\circ C$ ；

(3) 邻羟基苯甲酸在 CCl_4 中的溶解度比对羟基苯甲酸大。

解：（1）略。

（2） H_2O 能形成分子间氢键，而 H_2S 则不能。

（3）邻羟基苯甲酸中存在着分子内氢键从而减小了它的极性，而 CCl_4 是非极性分子，因此它在 CCl_4 中的溶解性极大。对羟基苯甲酸中不存在分子内氢键，极性较强，故在 CCl_4 中的溶解性极小。

15. 下列分子间存在什么形式的分子间力？

(1) 苯和四氯化碳；(2) 乙醇和水；(3) 液氨；(4) 氯化氢气体。

解：（1）只存在色散力。

（2），（3），（4）中取向力，诱导力，色散力同时存在。

第十章 s 区元素

1. 什么是氦、氖、氩，它们各有什么异同？

解：略。

2. 氢化物有哪几种类型？它们在结构上、性质上有什么不同？各举例说明之。

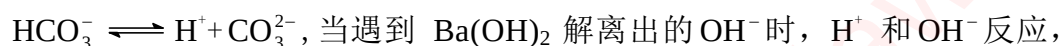
解：略。

3. 试从碱金属和碱土金属元素的原子结构来说明它们的化学活泼性。

解：略。

4. 为什么把 CO_2 通入 $Ba(OH)_2$ 溶液时有白色沉淀，而把 CO_2 通入 $BaCl_2$ 溶液时没有沉淀产生？

解： CO_2 通入水中生成 H_2CO_3 或 HCO_3^- ，它们在溶液中存在着解离平衡：



使平衡向解离方向移动，从而使溶液中 CO_3^{2-} 的浓度增大，生成 $BaCO_3$ 沉淀。

而在 $BaCl_2$ 溶液中，无法生成大量的 CO_3^{2-} ，故不能生成 $BaCO_3$ 沉淀。

5. 商品 NaOH 中常含有 Na_2CO_3 ，怎样用简单的方法加以检验？

解：先将样品溶于水，再往溶液中加入 BaCl_2 溶液，若有白色沉淀（ BaCO_3 ）生成，则表明商品 NaOH 中有 Na_2CO_3 ；否则表明 NaOH 中无 Na_2CO_3 。

6. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 都是白色粉末，如何用简单的实验区别之。

解：（1）将三种物质分别加水溶解，能溶于水的是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。

（2）往不溶于水的两种物质中分别加入 HCl，有气体产生的是 MgCO_3 ，无气体产生的是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

7. 中和盐酸可用 Na_2CO_3 代替 NaOH，试计算用多少克 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 来代替 80gNaOH？

解：80gNaOH 的量为： $80/40=2(\text{mol})$

用 Na_2CO_3 代替 NaOH 时，有 $2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$

2 1

所以需 1mol Na_2CO_3 代替 2mol NaOH。

所需 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的质量为： $286 \times 1 = 286(\text{g})$

8. 把含有 CaCO_3 的石灰石 0.2g 溶于盐酸中，在标准状况下，放出 40ml CO_2 ，求此石灰石中 CaCO_3 的纯度。

解： CO_2 的量为： $\frac{4 \times 10^{-3}}{22.4} = 1.786 \times 10^{-3}(\text{mol})$

CaCO_3 质量= $1.786 \times 10^{-3} \times 100 = 0.1786(\text{g})$

石灰石中 CaCO_3 的百分率为： $(0.1786/0.2) \times 100\% = 89.3\%$

9. 如何从结构上理解碱土金属碳酸盐的热稳定性不如碱金属碳酸盐？

解：见书第二节最后一段。

10. 锂、钠、钾、铷、铯，在空气中燃烧各生成何种氧化物，它们与水将各发生什么反应？

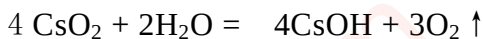
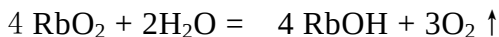
解：它们在空气中燃烧分别形成：

Li_2O ， Na_2O_2 ， KO_2 ， RbO_2 ， CsO_2

$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$

$2 \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$

$4 \text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4 \text{KOH} + 3\text{O}_2 \uparrow$



11. 某天然水样中, 含有 $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 离子和 $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mg^{2+} 离子, 此水样的总硬度是多少 ppm?

解: $1 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的 Ca^{2+} 相当于 1mmol CaCO_3 , $2 \times 10^{-4} \text{mol}$ 的 Mg^{2+} 相当于 0.2mmol CaCO_3 . 总硬度为: $(1+0.2) \times 100=120(\text{ppm})$

12. 某澄清水样 50ml 中, 加入 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液 1ml 和 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银溶液 1ml, 没有出现白色沉淀, 计算此水样中含 Cl^- 离子的最高浓度。

$$\text{解: } [\text{Ag}^+] = \frac{0.1 \times 1}{50 + 1 + 1} = 0.0019 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.0019} = 9.32 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{原始水样中含 Cl}^- \text{的最高量为: } \frac{9.32 \times 10^{-8} \times 52}{50} = 9.69 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

第十一章 p 区元素

1. 试比较 p 区元素最高氧化物及其水化物各族间及本族内的酸性递变规律。

解: 同一周期, 从左到右, 价层电子数增加, Z 值增大, r 值减小, 离子势增大, 因而酸性增强。同一主族, 从上到下, Z 值不变, r 值增大, 离子势减小, 酸性减弱。

2. 为什么卤素中, 氯、溴、碘都能形成较稳定的含氧酸根离子, 而氟却不能?

解: 卤素含氧根离子中, 卤素呈电正性, 而氟的电负性最大, 难以呈电正性; 此外, 氟原子最外层没有 d 轨道, 难以形成 d-p π 反馈键。

3. 溴能从含碘离子的溶液中取代出碘, 而碘又能从溴酸钾溶液中取代出溴, 二者有否矛盾? 如何理解溴比碘活泼?

解: 在反应 $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- = 2\text{Br}^- + \text{I}_2$ 中, Br_2 是较强的氧化剂, I^- 是较强的还原剂。

在反应 $I_2 + KBrO_3 = 2KIO_3 + Br_2$ 中, I_2 是较强的还原剂, $Br(+5)$ 是较强的氧化剂, 通常说溴比碘活泼是指其单质作为氧化剂的能力 Br_2 比 I_2 强。二者没有矛盾。

4. 如何解释 I_2 溶解在 CCl_4 中是紫色, 而溶解在碘化钾溶液中呈红棕色?

解: I_2 在 CCl_4 中呈紫色, 与碘蒸气颜色相同, 这表明 I_2 处于单个分子状态, 没有变形, 也没有溶剂化; I_2 在 KI 溶剂中由于 I^- 使 I_2 极化变形, 电子被激发时, 吸收的波长变短, 而呈现波长较长的红光。

5. 已知漂白粉在潮湿空气中的失效反应为:



试计算此反应的平衡常数 K_c 值。

$$\text{解: } K_c = \frac{[HClO][HCO_3^-]}{[ClO^-][H_2CO_3]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K(H_2CO_3)}{K(HClO)} = \frac{4.30 \times 10^{-7}}{2.95 \times 10^{-8}} = 14.6$$

6. 为什么 KI 暴露在空气中易析出碘, 而 KCl 却比较稳定?

$$\text{解: } \varphi^0(O_2/H_2O) = 1.22V$$

$$\varphi^0(I_2/I^-) = 0.53V$$

$$\varphi^0(Cl_2/Cl^-) = 1.36V$$

由以上 φ^0 可见, 空气中的 O_2 可使 I^- 氧化为 I_2 , 而不能使 Cl^- 氧化为 Cl_2 , 因此 KCl 在空气中较稳定。

7. 根据电势图:

(1) 试判断反应: $4ClO_3^- = 3ClO_4^- + Cl^-$ 能否自发进行?

(2) 试计算该反应的 $\Delta_r G_{m,298}^\#$ 是多少? 298K 时的 K_c 是多少?

解: (1) φ^0 (左) $<$ φ^0 (右), 所以 ClO_3^- 的歧化反应能自发进行。

$$(2) \Delta G_{298}^0 = -nFE^0 = -6 \times 96485 \times (1.45 - 1.23) = -127.36(kJ)$$

$$\lg K_c = \frac{nE^0}{0.0592} = \frac{6 \times (1.45 - 1.23)}{0.0592} = 22.3$$

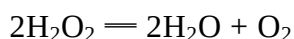
$$\therefore K_c = 1.995 \times 10^{22}$$

8. 氯的电负性比氧小，但为什么常温下很多金属易和氯气反应，而和氧气反应较难？

解：氧气的解离能较大（498kJ/mol），不易离解成氧原子，此外，在形成 O^{2-} 时，氧的第二电子亲和能是正值（吸热），这些都表明， O_2 与金属反应比 Cl_2 困难。

9. 在 150g H_2O_2 溶液中，加入少量 MnO_2 催化分解放出氧气，在标准状况下收集到 1L，求该溶液中 H_2O_2 的质量分数。

解：标准状况下，1 升 O_2 的质量为：32/22.4=1.43(g)



$$68 \quad 32 \quad 68:x=32:1.43$$

$$x \quad 1.43 \quad x=3.04(g)$$

$$H_2O_2 \text{ 的质量分数为: } (3.04/150)=0.0203$$

10. 在 $FeCl_3$ 溶液中通入 H_2S ，能否得到 Fe_2S_3 沉淀？为什么？

解： $\varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 1.77V$ ；

$$\varphi^0(S, H^+/H_2S) = 0.14V$$

由此可知， Fe^{3+} 是较强的氧化剂， H_2S 是较强的还原剂，在 Fe^{3+} 中通入 H_2S 将发生氧化还原反应： $2Fe^{3+} + H_2S = 2Fe^{2+} + S \downarrow + 2H^+$ 。因此得不到 Fe_2S_3 。

11. 试用简便的实验区别下列五种白色固体： Na_2S 、 Na_2S_2 、 Na_2SO_3 、 $Na_2S_2O_3$ 、 Na_2SO_4 。

解：五种白色固体中分别加入盐酸溶液，生成有臭鸡蛋气味的 H_2S 气体（可使湿润的醋酸铅试纸变黑）的是 Na_2S ；溶液变混浊并放出 H_2S 气体的是 Na_2S_2 ；生成刺激性气体 SO_2 （可使品红溶液褪色）的是 Na_2SO_3 ；溶液变混浊并放出 SO_2 气体的是 $Na_2S_2O_3$ ；没有现象的是 Na_2SO_4 。

12. 为什么浓硫酸的氧化性不能用 $\varphi^\#$ 来标度？

解：浓硫酸中，主要以 H_2SO_4 的形式存在， H_2SO_4 分子结构对称性差，易发生裂解，表现出强氧化性，而在稀硫酸中，主要以 SO_4^{2-} 的形式存在， SO_4^{2-} 结

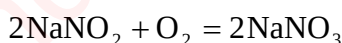
构对称性好，稳定，氧化性弱，而 φ^θ 的值是指浓度为 1mol/L 时的电极电势，此时主要是 SO_4^{2-} ，不能代表 H_2SO_4 的氧化性。

13. 如何除去: (1)NO 中的微量 NO_2 ; (2) NaNO_3 中的 NaNO_2 ?

解: (1) 把不纯气体通过溶液，则其中的 NO_2 被吸收而除去。

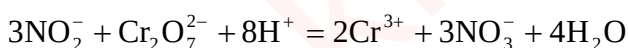
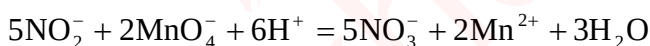
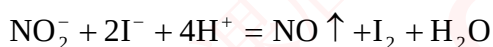
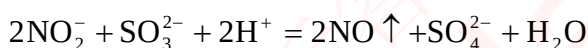
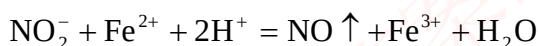


(2) 把不纯固体溶于水，碱化后，通入氧气，则其中 NaNO_2 被氧化成 NaNO_3



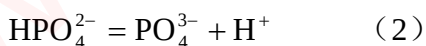
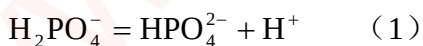
14. 根据标准电极电势表判断在酸性溶液中 HNO_2 能否与 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 、 I^- 、 MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 等发生氧化还原反应，若能反应写出离子反应方程式。

解: 能。



15. 为什么在 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 溶液中加入 AgNO_3 溶液，都得到同样的 Ag_3PO_4 沉淀?

解: 各级的磷酸钠盐溶液中存在着下列平衡:



加入 AgNO_3 后， Ag^+ 与 PO_4^{3-} 结合成 Ag_3PO_4 ，溶液中的 PO_4^{3-} 浓度减小，平衡 (2) 向右移动，也导致 (1) 向右移动，最终产物都是 Ag_3PO_4 。

16. 比较砷、锑、铋的氧化物与硫化物的酸碱性及溶解性的递变规律。

解: 砷、锑、铋的氧化物和硫化物均属两性，并按砷、锑、铋的顺序酸性减弱，碱性增强。它们在水中都难溶，偏酸性的物质溶于碱并与之反应，偏

碱性的溶于酸并与之反应。

17. 在用稀 HNO_3 酸化的化合物 A 的溶液中加入 AgNO_3 溶液, 生成白色沉淀 B, B 能溶解在氨水中得 C, C 中加入稀硝酸时 B 又重新析出。将 A 的水溶液通入 H_2S , 得黄色沉淀 D, D 不溶于稀 HCl 但溶于 Na_2S , 酸化时 D 又重新析出并放出有臭味的气体 E; 试指出 A、B、C、D、E 各物质的名称并写出有关反应式。

解: A: AsCl_3 , B: AgCl , C: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, D: As_2S_3 , E: H_2 。

18. 泡沫灭火器中, 装有饱和 Na_2CO_3 溶液和饱和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。使用时, 把灭火器倒转, 两种溶液混和, 即有 CO_2 气体产生。试写出有关反应式。

解: (1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

(2) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$

(3) $2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2$

19. 在同一水溶液中, NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 能否同时存在? 三种物质相互转变的条件与溶液 pH 的关系如何?

解: 同一水溶液中, NaOH 与 NaHCO_3 不能同时存在, 因为二者将反应生成 Na_2CO_3 。溶液中存在以下平衡: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, 可见, 溶液中 H^+ 浓度大时, 平衡右移, 主要是 HCO_3^- ; 溶液中 OH^- 浓度大时, 平衡左移, 主要是 CO_3^{2-} 。

20. 现有一瓶白色固体, 可能含有 SnCl_2 、 SnCl_4 、 PbCO_3 等化合物, 根据下列实验现象判断哪几种物质确实存在, 并写出有关反应式。

(1) 白色固体加水后, 得悬浊液 A 和不溶固体 B。

(2) 悬浊液 A 中加少量盐酸即澄清, 加入蓝色的碘淀粉液蓝色消失。

(3) 不溶固体 B 溶于硝酸并放出气体, 在溶液中通入 H_2S 得黑色沉淀, 此沉淀与 H_2O_2 反应变成白色沉淀。

解: 含有 SnCl_2 和 PbCO_3 。

21. 红色固体氧化物 A, 与稀硝酸作用时部分溶解生成无色溶液 B, 未溶物变成棕色沉淀 C; C 与浓盐酸反应放出黄绿色气体 D, 把 D 通入淀粉碘化钾

溶液出现蓝色；溶液 B 中加入 KI 溶液出现黄色沉淀 E。试指出 A、B、C、D、E 各物质的名称并写出有关反应方程式。

解：A: Pb_3O_4 , B: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, C: PbO_2 , D: Cl_2 , E: PbI_2 。

22. 试把含有 Al^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} 三种离子的混合液分离开来, 并恢复到原来的离子状态。

解：略。

23. 溶液中含有 S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- 等离子如何检出?

解：(1) 取部分样品, 用盐酸酸化后, 如产生气体, 气体能使湿润的醋酸铅试纸变黑, 则样品中含有 S^{2-} , 若气体能使 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液变混浊, 则样品含有 CO_3^{2-} 。

(2) 另取部分样品, 用硝酸酸化后 (a) 取一部分加入 AgNO_3 溶液, 如出现白色混浊, 则样品中含有 Cl^- ; (b) 另一部分中加入 BaCl_2 溶液, 若出现白色混浊, 则样品中含有 SO_4^{2-} 。

(3) 另取样品, 加 FeSO_4 晶体数粒, 再慢慢滴加浓硫酸, 若出现棕色环, 则样品中含有 NO_3^- 。

第十二章 配位化合物

1. 指出下列配合物中的中心原子、配体、配原子、配位数, 并加以命名。

(1) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (2) $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NO}_2)_2]^{3-}$ (3) $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$

(4) $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (5) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})(\text{SCN})]\text{NO}_3$ (6) $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$

解：	中心原子	配体	配原子	配位数	名称
(1)	Al^{3+}	F^-	F	6	六氟合铝(III)酸钠
(2)	Fe^{3+}	CN^- NO_2^-	C N	6	四氰·二硝基合铁(III)配离子
(3)	Co^{3+}	en NH_3 H_2O Cl^-	N N O Cl	6	氯化氯·二氨·水·(乙二胺)合钴(III)
(4)	Ag^+	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	O	2	二硫代硫酸根合银(I)酸钾
(5)	Fe^{3+}	H_2O OH^- SCN^-	O O S	6	硝酸氢氧根·硫氰酸·四水合铁(III)

(6) Ni^{2+} CO CN^- C C 4 二氰·二羰基合镍 (II)

2. 根据价键理论, 指出下列配合物的中心原子的杂化类型和配合物的空间构型

型、内外轨型以及磁性。

- (1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (2) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 (5) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (6) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

解:

	中心原子杂化类型	配合物的空间构型	内、外轨型	磁性
(1)	d^2sp^3	八面体	内	顺
(2)	sp^3d^2	八面体	外	顺
(3)	d^2sp^3	八面体	内	反
(4)	sp^3d^2	八面体	外	顺
(5)	sp^3	正四面体	外	顺
(6)	dsp^2	平面四方形	内	反

3. 根据 CFT 理论, 对于八面体配合物, 当 $\Delta_o > P$ 时, 具有 d^4 、 d^6 、 d^7 构型的中心原子的 d 电子排布方式如何? 配合物是高自旋型还是低自旋型?

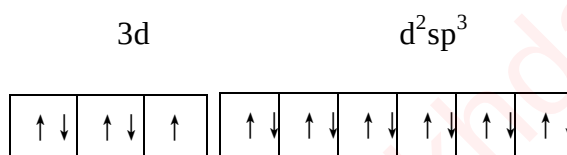
解:

d^4	$d_{\epsilon}^4 d_{\gamma}^0$	低自旋配合物
d^6	$d_{\epsilon}^6 d_{\gamma}^0$	低自旋配合物
d^7	$d_{\epsilon}^6 d_{\gamma}^1$	低自旋配合物

4. 实验测得 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 配离子的磁矩为 $2.00 \mu_B$, 而 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的磁矩为 $0 \mu_B$ 。试推断它们的中心原子的杂化类型和配合物的空间构型, 指出是内轨型还是外轨型。

解: (1) Mn^{2+} 的价电子构型为 $3d^5$, $\sqrt{n(n+2)} \approx \mu_B = 2.00 \mu_B$

未成对电子数 $n = 1$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的外层电子构型:



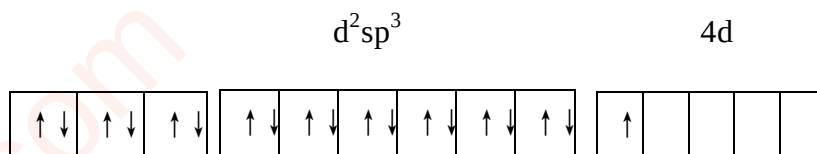
电子由 C 提供

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 易被氧化成 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的原因。

解：



的外层电子构型



电子由 C 提供

由此可见， $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 中有一个能量较高的 $4d$ 电子易失去，被氧化成 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

7. 已知 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 为高自旋的四面体配合物，分别用价键理论和晶体场理论讨论它的成键情况。

解： 价键理论： Co^{2+} 的价电子构型为 $3d^7$ ，因为 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 为高自旋的四面体配合物。所以中心原子 Co^{2+} 采取 sp^3 杂化轨道成键。

晶体场理论：因为 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 为高自旋的四面体配合物。所以中心原子 Co^{2+} 的 d 电子排布为 $d_{\gamma}^4 d_{\epsilon}^3$ 。

8. 分别写出 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 的 d 电子排布，计算它们的 CFSE，并比较二者的稳定性。

8. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 的 d 电子排布 $d_{\epsilon}^5 d_{\gamma}^0$

$$\text{CFSE} = 5 \times (-0.4\Delta_o) + 0 \times (0.6\Delta_o) + (2-0)P = -2.0\Delta_o + 2P < 0 \quad (\Delta_o > P)$$

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 的 d 电子排布 $d_{\epsilon}^3 d_{\gamma}^2$

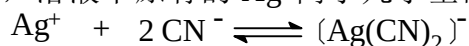
$$\text{CFSE} = 3 \times (-0.4\Delta_o) + 2 \times (0.6\Delta_o) = 0$$

所以， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 比 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 更稳定。

9. 为不生成 AgBr 沉淀， Ag^+ 的最高浓度为

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) / [\text{Br}^-] = 5.38 \times 10^{-13} / 0.054 = 1.0 \times 10^{-11} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

由此可见，溶液中原有的 Ag^+ 离子几乎全部生成 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



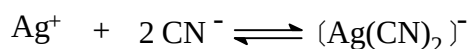
$$1.0 \times 10^{-11} \quad [\text{CN}^-] \quad 1.3-1.0 \times 10^{-11}$$

$$K_S = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{1.3}{1.0 \times 10^{-11} [\text{CN}^-]^2} = 1.3 \times 10^{21}$$

所以，平衡时溶液中 $[\text{CN}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

10. 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 溶液中，加入 KCN 固体，使 CN^- 离子的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，然后再分别加入 (1) KI 固体，使 I^- 离子的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) Na_2S 固体，使 S^{2-} 离子浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。能否产生沉淀？

解：平衡时



$$K_S = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{0.10}{[\text{Ag}^+](0.10)^2} = 1.3 \times 10^{21}$$

所以， $[\text{Ag}^+] = 7.7 \times 10^{-21} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

(1) $IP(\text{AgI}) = c(\text{Ag}^+) c(\text{I}^-) = 7.7 \times 10^{-21} \times 0.10 < K_{sp}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$

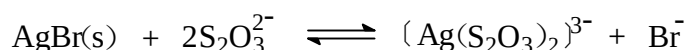
所以，溶液中不能产生 AgI 沉淀。

(2) $IP(\text{Ag}_2\text{S}) = c^2(\text{Ag}^+) c(\text{S}^{2-}) = (7.7 \times 10^{-21})^2 \times 0.10 > K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.69 \times 10^{-50}$

所以，溶液中能产生 Ag_2S 沉淀。

11. 计算 298K 时，AgBr 在 $1.0 \text{ L } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中的溶解度为多少？向上述溶液中加入 KI 固体，使 $[\text{I}^-] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （忽略体积变化），有无 AgI 沉淀生成？

解：AgBr 溶于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的反应为



该反应的平衡常数为

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

$$= K_s \left([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \right) \cdot K_{sp}(\text{AgBr})$$

$$= 2.9 \times 10^{13} \times 5.38 \times 10^{-13} = 15.6$$

设 1.0L 溶液中 AgCl(s) 的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则平衡时 $[\text{Br}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1.0 - 2x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将各物质的
 平衡浓度代入平衡常数表达式:

$$\frac{x^2}{(1.0 - 2x)^2} = 15.6$$

$$x = 0.44 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

所以, 298K 时, 1.0L $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中 AgBr 的溶解度为 $0.44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

上述溶液中, 同时存在下列平衡



$$\text{平衡时} \quad [\text{Ag}^+] \quad 1.0 - 2 \times 0.44 \quad 0.44$$

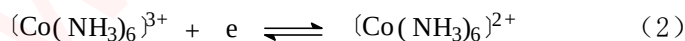
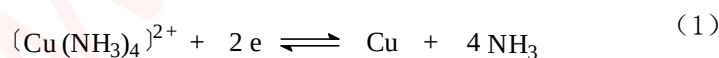
$$K_s = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{0.44}{[\text{Ag}^+](1.0 - 2 \times 0.44)^2} = 2.9 \times 10^{13}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.1 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

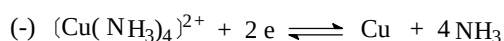
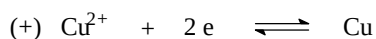
而 $IP(\text{AgI}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) = 1.1 \times 10^{-12} \times 0.010 > K_{sp}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$

所以, 有 AgI 沉淀生成。

12. 计算 298K 时, 下列电极反应的标准电极电势



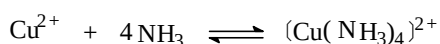
解: (1) 设计一个原电池



$$\varphi_1^\ominus = 0.3419 \text{ V}$$

$$\varphi_2^\ominus$$

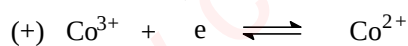
电池反应为



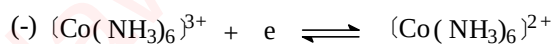
$$\lg K = \lg K_s = \frac{n(\varphi_1^\theta - \varphi_2^\theta)}{0.0592} = \frac{2 \times (0.3419 - \varphi_2^\theta)}{0.0592} = 13.32$$

$$\text{所以, } \varphi_2^\theta = -0.0524 \text{ (V)}$$

(2) 设计一个原电池

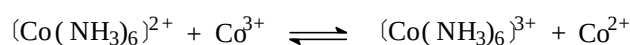


$$\varphi_1^\theta = 1.92\text{V}$$



$$\varphi_2^\theta$$

电池反应为



$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}][\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}][\text{Co}^{3+}]} = \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}][\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}][\text{Co}^{3+}]} \cdot \frac{[\text{NH}_3]^6}{[\text{NH}_3]^6} \\ &= \frac{K_s([\text{Co(NH}_3)_6]^{3+})}{K_s([\text{Co(NH}_3)_6]^{2+})} = \frac{1.58 \times 10^{35}}{1.29 \times 10^5} = 1.22 \times 10^{30} \end{aligned}$$

$$\text{而 } \lg K = \frac{n(\varphi_1^\theta - \varphi_2^\theta)}{0.0592} = \frac{1 \times (1.92 - \varphi_2^\theta)}{0.0592} = 30.1$$

$$\text{所以 } \varphi_2^\theta = 0.138 \text{ (V)}$$

13. 已知 298K 时



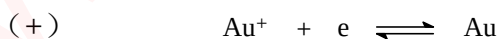
$$\varphi^\theta = 1.692 \text{ V}$$



$$\varphi^\theta = -0.574 \text{ V}$$

试求 $[\text{Au(CN)}_2]^-$ 的稳定常数。

解：设计一个原电池

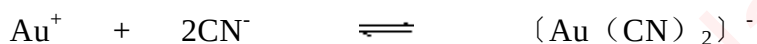


$$\varphi_1^\theta = 1.692 \text{ V}$$



$$\varphi_2^\theta = -0.574 \text{ V}$$

电池反应为



该反应的平衡常数为

$$\lg K = \lg K_s = \frac{n(\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus)}{0.0592} = \frac{1 \times (1.692 + 0.574)}{0.0592} = 38.3$$

$$\text{所以, } K_s = 2.0 \times 10^{38}$$

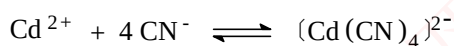
14. 设计一个可用以测定 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子的稳定常数的原电池, 并写出计算过程。

已知 $\varphi^\ominus([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Cd}) = -0.959 \text{ V}$

解: 设计一个原电池



电池反应为



$$\lg K = \lg K_s = \frac{n(\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus)}{0.0592} = \frac{2 \times (-0.403 + 0.959)}{0.0592} = 18.8$$

$$\text{所以, } K_s = 6.3 \times 10^{18}$$

15. 298K 时, 测得电池



的电池电动势为 0.5723V, 计算 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 配离子的稳定常数。

已知 $\varphi_{\text{SCE}} = 0.2412 \text{ V}$

解: $E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) = 0.5723 \text{ V}$

$$\text{所以 } \varphi([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) = \varphi_{\text{SCE}} - E = 0.2412 - 0.5723 = -0.3311 \text{ V}$$

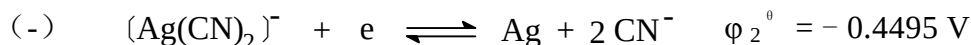
$$\text{而 } \varphi([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) = \varphi^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$= \varphi^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) + 0.0592 \lg \frac{0.010}{(0.010)^2} = -0.3311 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}) = -0.4495 \text{ V}$$

设计一个原电池





电池反应为



$$\lg K = \lg K_s = \frac{n(\varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus)}{0.0592} = \frac{1 \times (0.7996 + 0.4495)}{0.0592} = 21.1$$

第十三章 d 区元素

1. 试用原子结构有关知识, 解释过渡元素的一些通性。

解: 略。

2. 试说明为什么在酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中, 加入 Pb^{2+} , 生成了黄色的 PbCrO_4 沉淀。

解: 在铬酸钾和重铬酸钾的谁溶液中, 都存在 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的平衡



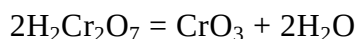
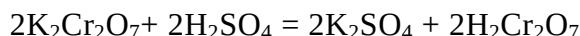
除加酸、碱可使这个平衡发生移动外, 加入 Pb^{2+} 或 Ba^{2+} 等, 由于生成了溶度积较小的铬酸盐而析出, 也使平衡向右移动。所以向酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中, 加入 Pb^{2+} 析出的是 PbCrO_4 沉淀。

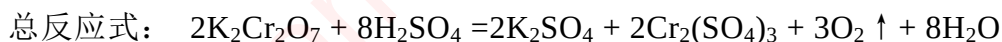
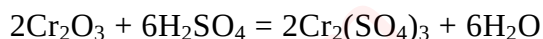
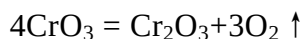
3. 解释下列现象, 并写出相应的化学反应方程式:

(1) 在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 饱和溶液中, 加入浓 H_2SO_4 , 并加热到 200°C 时发现, 溶液的颜色变黄绿色。经检测, 反应开始时, 溶液中并无任何还原性物质。

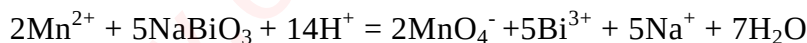
(2) 在 MnCl_2 溶液中, 加入适量 HNO_3 , 再加 NaBiO_3 后, 溶液出现紫红色, 但又迅速消失。

解: (1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与浓 H_2SO_4 作用生成 CrO_3 , 而 CrO_3 受热超过 196°C 时, 即分解为 Cr_2O_3 和 O_2 , Cr_2O_3 又与 H_2SO_4 作用生成 Cr^{3+} , Cr^{3+} 的水合离子呈绿色, 主要反应如下:

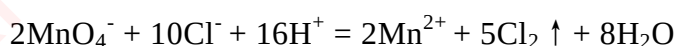




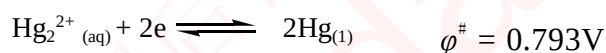
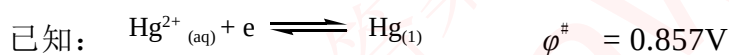
(2) 紫红色出现是由于发生下列反应:



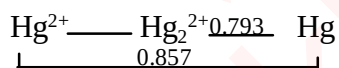
当溶液中有 Cl^- 存在, 紫红色的 MnO_4^- 出现后, 可能与 Cl^- 反应, MnO_4^- 被还原为 Mn^{2+} (近无色)。另外当 Mn^{2+} 过多或 NaBiO_3 过少, 生成 MnO_4^- 可能与 Mn^{2+} 反应生成 MnO_2 , 有关反应如下:



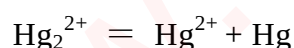
4. 根据下列数据, 计算水合 Hg_2^{2+} 离子歧化反应的平衡常数。说明 $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ 在什么条件下会歧化。



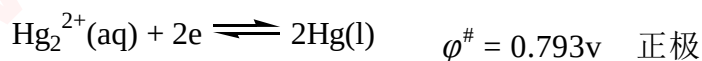
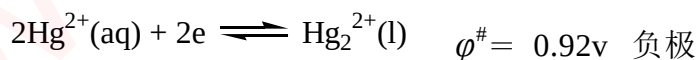
解:



根据上述电极电势可求得 $\varphi^\#_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0.92\text{v}$, Hg_2^{2+} 歧化反应为



上式可分解为两个电极反应式:

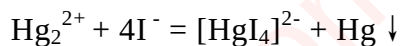
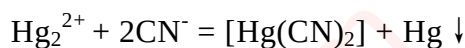
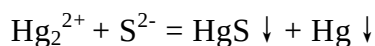


平衡常数 K

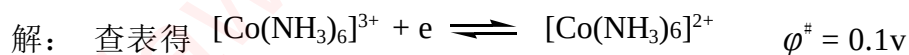
$$\lg K = \frac{nE^0}{0.0592} = \frac{1 \times (0.793 - 0.92)}{0.0592} = -2.15$$

$$K = 10^{-2.15}$$

K 值很小, 说明离子歧化程度很小, 但可创造条件使其歧化, 这就是使其生成沉淀或配合物, 如



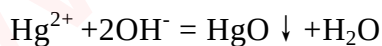
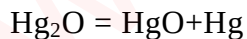
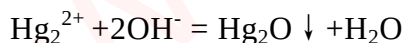
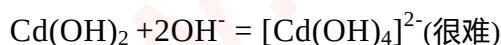
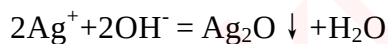
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 Cl^- 能共存于同一溶液中, 而 Co^{3+} 和 Cl^- 却不能共存于同一溶液中。试根据有关数据解释上述现象。



由上面列出的半反应的 $\varphi^\#$ 值可以看出, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 不能氧化 Cl^- , Co^{3+} 能

将 Cl^- 氧化为 Cl_2 故前者共存于同一溶液中, 后者不能。

6. 在 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 溶液中分别加入适量 NaOH 溶液, 将各有什么物质生成? 写出有关离子反应方程式。



7. 铁能使 Cu^{2+} 离子还原, 铜能使 Fe^{3+} 离子还原, 二者有无矛盾? 如何理解铁比铜活泼?

解: 先将有关电极电势列出



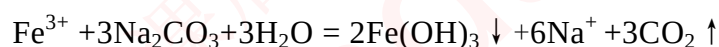


当 Fe 使 Cu^{2+} 还原时，发生下列反应， $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ ，从上述有关电极电势可以看出，Fe 是较强的还原剂， Cu^{2+} 是较强的氧化剂，因此反应可正向进行。同样，Cu 使 Fe^{3+} 还原，其反应式为 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ ，反应正向进行时为 Fe^{3+} 较强的氧化剂，Cu 为较强的还原剂，从上面的有关电极电势也可证明这一点。

由于②式电势小于①式，故处于还原态的 Fe 和 Cu 相比，Fe 的还原性较 Cu 强，即 Fe 比 Cu 活泼。

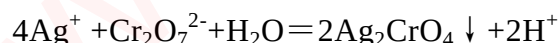
8. 为什么 Fe (+3) 盐溶液中加入 Na_2CO_3 可放出 CO_2 ，而 Fe (+2) 盐溶液中加入 Na_2CO_3 则不产生 CO_2 ？

解：因为 Fe^{3+} 的半径为 60pm，有较大的电荷半径比，因此有较高的正电场，在水溶液中明显水解，在 Na_2CO_3 溶液中生成 K_{sp} 很小的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，放出 CO_2 。而 Fe^{2+} 盐在水中微弱水解，与 Na_2CO_3 反应生成 FeCO_3 ，不产生 CO_2 气体，其反应式如下：

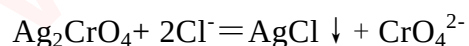


9. 在 Ag^+ 离子溶液中，加入少量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，再加入足够的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，估计每一步有什么现象出现？写出有关离子反应方程式。

解：① 第一步有砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀析出



② 第二步 Ag_2CrO_4 转化为白色的 AgCl 沉淀



③ 第三步 AgCl 溶于过量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中，生成 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ，因而使 AgCl 白色沉淀溶解



10. 举例说明同多酸、杂多酸的不同点。在 d 区元素中，哪些元素容易形成同多酸？

解：略。

11. 在什么介质中，锌表现出较强的还原性质，为什么？

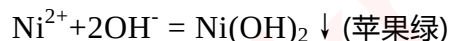
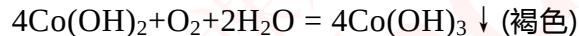
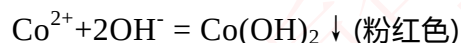
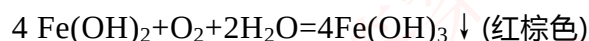
解：在碱性介质中，被 Zn 氧化为， Zn^{2+} 与过量的 OH^- 又生成，从而使 Zn^{2+} 浓度下降，于是的电极电势变得比酸性介质中更小，故还原性更强。

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\#} = -0.76V \quad \varphi_{[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn}^{\#} = -1.22V$$

12. 在 Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} 的溶液中，分别加入足量 NaOH，在无 CO_2 的空气中放置后，各有什么变化？写出反应方程式。

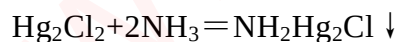
解： Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 与 NaOH 反应生成相应的氢氧化物。 $Fe(OH)_2$ 很快被空气中的氧所氧化，由白色变成灰绿色，最后变成红棕色 $Fe(OH)_3$ 。 $Co(OH)_2$ 也能被空气中的氧所氧化成 $Co(OH)_3$ ，但较慢，颜色由粉红变成褐色。

$Ni(OH)_2$ 为苹果绿，不被空气中氧所氧化。



13. 在 $HgCl_2$ 和 Hg_2Cl_2 溶液中，分别加入氨水，各有什么产物生成？写出反应方程式。

解： $HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl \text{ (白色)} + NH_4Cl$



14. 完成并配平下列反应方程式：

