第 1 章 化学反应中的质量关系和能量关系 习题参考答案

1．解：1.00 吨氨气可制取 2.47 吨硝酸。

2．解：氯气质量为 2.9×10^3g。

3．解：一瓶氧气可用天数

$$\frac{n_1}{n_2}=\frac{(p-p_1)V_1}{p_2V_2}=\frac{(13.2\times10^3-1.01\times10^3)\text{kPa}\times32\text{L}}{101.325\text{kPa}\times400\text{L}\times\text{d}^{-1}}=9.6\text{d}$$

4．解：$T=\frac{pV}{nR}=\frac{MpV}{mR}$

$= 318\ \text{K}\ = 44.9\ ℃$

5．解：根据道尔顿分压定律

$$p_i=\frac{n_i}{n}p$$

$p(N_2) = 7.6\times10^4$ Pa

$p(O_2) = 2.0\times10^4$ Pa

$p(\text{Ar}) =1\times10^3$ Pa

6．解：（1）$n(CO_2) = 0.114$mol; $p(CO_2) = 2.87\times10^4$ Pa

（2）$p(N_2)=p-p(O_2)-p(CO_2)=3.79\times10^4$ Pa

（3）$\frac{n(O_2)}{n}=\frac{p(CO_2)}{p}=\frac{2.67\times10^4\text{Pa}}{9.33\times10^4\text{Pa}}=0.286$

7. 解：（1）$p(H_2)$ =95.43 kPa

（2）$m(H_2)=\frac{pVM}{RT}=0.194$ g

8. 解：（1）$\xi = 5.0$ mol

（2）$\xi = 2.5$ mol

结论: 反应进度(ξ)的值与选用反应式中的哪个物质的量的变化来进行计算无关，但与反应式的写法有关。

9. 解：$\Delta U = Q_p - p\Delta V = 0.771$ kJ

10. 解：（1）$V_1 = 38.3\times10^{-3}\ \text{m}^3 = 38.3\text{L}$

（2）$T_2=\frac{pV_2}{nR}=320$ K

（3）$-W = -(-p\Delta V) = -502$ J

（4）$\Delta U = Q + W = -758$ J

（5）$\Delta H = Q_p = -1260$ J

11. 解：$NH_3(g)+\frac{5}{4}O_2(g)\xrightarrow[\text{标准态}]{298.15K}NO(g)+\frac{3}{2}H_2O(g)\quad \Delta_rH_m^{\ominus}=-226.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

12. 解：$\Delta_rH_m = Q_p = -89.5$ kJ

$\Delta_rU_m = \Delta_rH_m - \Delta nRT$

$= -96.9$ kJ

13. 解:（1）$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus (CO_2, g) = -393.509\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}C(s) \rightarrow CO(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = 86.229\ kJ\cdot mol^{-1}$

$CO(g) + \frac{1}{3}Fe_2O_3(s) \rightarrow \frac{2}{3}Fe(s) + CO_2(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = -8.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

各反应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 之和 $\Delta_r H_m^\ominus = -315.6\ kJ\cdot mol^{-1}$。

（2）总反应方程式为

$\frac{3}{2}C(s) + O_2(g) + \frac{1}{3}Fe_2O_3(s) \rightarrow \frac{3}{2}CO_2(g) + \frac{2}{3}Fe(s)$

$\Delta_r H_m^\ominus = -315.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

由上看出: (1)与(2)计算结果基本相等。所以可得出如下结论: 反应的热效应只与反应的始、终态有关，而与反应的途径无关。

14．解: $\Delta_r H_m^\ominus$（3）$= \Delta_r H_m^\ominus$（2）$\times 3 - \Delta_r H_m^\ominus$（1）$\times 2 = -1266.47\ kJ\cdot mol^{-1}$

15．解:（1）$Q_p = \Delta_r H_m^\ominus == 4\Delta_f H_m^\ominus (Al_2O_3, s)\ -3\Delta_f H_m^\ominus (Fe_3O_4, s)\ = -3347.6\ kJ\cdot mol^{-1}$

（2）$Q = -4141\ kJ\cdot mol^{-1}$

16. 解:（1）$\Delta_r H_m^\ominus = 151.1\ kJ\cdot mol^{-1}$ （2）$\Delta_r H_m^\ominus = -905.47\ kJ\cdot mol^{-1}$（3）$\Delta_r H_m^\ominus = -71.7\ kJ\cdot mol^{-1}$

17. 解: $\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus (AgCl, s) + \Delta_f H_m^\ominus (H_2O, l) - \Delta_f H_m^\ominus (Ag_2O, s) - 2\Delta_f H_m^\ominus (HCl, g)$

$\Delta_f H_m^\ominus (AgCl, s) = -127.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

18. 解: $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus (CO_2, g) + 2\Delta_f H_m^\ominus (H_2O, l) - \Delta_f H_m^\ominus (CH_4, g)$

$= -890.36\ kJ\cdot mo^{-1}$

$Q_p = -3.69\times 10^4 kJ$

第 2 章 化学反应的方向、速率和限度 习题参考答案

1. 解: $\Delta_r H_m^\ominus = -3347.6\ kJ\cdot mol^{-1}$; $\Delta_r S_m^\ominus = -216.64\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$; $\Delta_r G_m^\ominus = -3283.0\ kJ\cdot mol^{-1} < 0$

该反应在 298.15K 及标准态下可自发向右进行。

2. 解: $\Delta_r G_m^\ominus = 113.4\ kJ\cdot mol^{-1} > 0$

该反应在常温(298.15 K)、标准态下不能自发进行。

（2）$\Delta_r H_m^\ominus = 146.0\ kJ\cdot mol^{-1}$; $\Delta_r S_m^\ominus = 110.45\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$; $\Delta_r G_m^\ominus = 68.7\ kJ\cdot mol^{-1} > 0$

该反应在 700 K、标准态下不能自发进行。

3. 解: $\Delta_r H_m^\ominus = -70.81\ kJ\cdot mol^{-1}$; $\Delta_r S_m^\ominus = -43.2\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$; $\Delta_r G_m^\ominus = -43.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

（2）由以上计算可知:

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) = -70.81\ kJ\cdot mol^{-1}$; $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ K) = -43.2\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\cdot\Delta_r S_m^\ominus \leqslant 0$$

$$T \geqslant \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ K)} = 1639\ K$$

4. 解:（1）$K_c = \dfrac{c(CO)\{c(H_2)\}^3}{c(CH_4)c(H_2O)}$ $\quad K_p = \dfrac{p(CO)\{p(H_2)\}^3}{p(CH_4)p(H_2O)}$

$$K^\ominus = \frac{\{p(CO)/p^\ominus\}\{p(H_2)/p^\ominus\}^3}{\{p(CH_4)/p^\ominus\}\{p(H_2O)/p^\ominus\}}$$

（2）$K_c = \dfrac{\{c(N_2)\}^{\frac{1}{2}}\{c(H_2)\}^{\frac{3}{2}}}{c(NH_3)}$ $\quad K_p = \dfrac{\{p(N_2)\}^{\frac{1}{2}}\{p(H_2)\}^{\frac{3}{2}}}{p(NH_3)}$

$$K^\ominus = \frac{\{p(N_2)/p^\ominus\}^{\frac{1}{2}}\{p(H_2)/p^\ominus\}^{\frac{3}{2}}}{p(NH_3)/p^\ominus}$$

（3）$K_c = c(CO_2)$ $\quad K_p = p(CO_2)$

$K^\ominus = p(CO_2)/p^\ominus$

（4）$K_c = \dfrac{\{c(H_2O)\}^3}{\{c(H_2)\}^3}$ $\quad K_p = \dfrac{\{p(H_2O)\}^3}{\{p(H_2)\}^3}$

$$K^\ominus = \frac{\{p(H_2O)/p^\ominus\}^3}{\{p(H_2)/p^\ominus\}^3}$$

5. 解: 设 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$ 基本上不随温度变化。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\cdot\Delta_r S_m^\ominus$$

$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ K) = -233.60\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ K) = -243.03\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\lg K^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = 40.92$，故　$K^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = 8.3\times10^{40}$

$\lg K^{\ominus}(373.15\ \text{K}) = 34.02$，故　$K^{\ominus}(373.15\ \text{K}) = 1.0\times10^{34}$

6. 解：（1）　$\Delta_r G_m^{\ominus} = 2\Delta_f G_m^{\ominus}(NH_3, g) = -32.90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$

该反应在 298.15 K、标准态下能自发进行。

（2）　$\lg K^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = 5.76$，　$K^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = 5.8\times10^{5}$

7. 解：（1）　$\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = 2\Delta_f G_m^{\ominus}(NO, g) = 173.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\lg K_1^{\ominus} = \frac{-\Delta_f G_m^{\ominus}(1)}{2.303\,RT} = -30.32\text{，故}\quad K_1^{\ominus} = 4.8\times10^{-31}$$

（2）$\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = 2\Delta_f G_m^{\ominus}(N_2O, g) = 208.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\lg K_2^{\ominus} = \frac{-\Delta_f G_m^{\ominus}(2)}{2.303\,RT} = -36.50\text{，故}\quad K_2^{\ominus} = 3.2\times10^{-37}$$

（3）$\Delta_r G_m^{\ominus}(3) = 2\Delta_f G_m^{\ominus}(NH_3, g) = -32.90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\lg K_3^{\ominus} = 5.76$，故　$K_3^{\ominus} = 5.8\times10^{5}$

由以上计算看出：选择合成氨固氮反应最好。

8.解：$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2, g) - \Delta_f G_m^{\ominus}(CO, g) - \Delta_f G_m^{\ominus}(NO, g)$

$= -343.94\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$，所以该反应从理论上讲是可行的。

9. 解：　$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = \Delta_f H_m^{\ominus}(NO, g) = 90.25\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = 12.39\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(1573.15\text{K}) \approx \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \text{K}) - 1573.15\,\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\ \text{K})$

$= 70759\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\lg K^{\ominus}(1573.15\ \text{K}) = -2.349$，　$K^{\ominus}(1573.15\ \text{K}) = 4.48\times10^{-3}$

10. 解：

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
平衡分压 / kPa	$2905.74 - x$	$2905.74 - x$	$2x$

$$\frac{(2x)^2}{(2905.74 - x)^2} = 55.3$$

$x = 2290.12$

$p(HI) = 2x\ \text{kPa} = 4580.24\ \text{kPa}$

$$n = \frac{pV}{RT} = 3.15\ \text{mol}$$

11. 解：$p(CO) = 1.01\times10^{5}\ \text{Pa}$，　$p(H_2O) = 2.02\times10^{5}\ \text{Pa}$

$p(CO_2) = 1.01\times10^{5}\ \text{Pa}$，　$p(H_2) = 0.34\times10^{5}\ \text{Pa}$

	$CO(g)$	$+ H_2O(g)$ →	$CO_2(g)$	$+ H_2(g)$
起始分压 / 10^5 Pa	1.01	2.02	1.01	0.34

$J = 0.168$，$K_p = 1 > 0.168 = J$，故反应正向进行。

12. 解：（1）

	$NH_4HS(s)$ →	$NH_3(g)$	$+ H_2S(g)$
平衡分压/kPa		x	x

$$K^{\ominus}=\{p(NH_3)/p^{\ominus}\}\{p(H_2S)/p^{\ominus}\}=0.070$$

则　$x = 0.26\times100$ kPa = 26 kPa

平衡时该气体混合物的总压为 52 kPa

（2）T不变，$K^{\ominus}$不变。

$$NH_4HS(s) \rightarrow NH_3(g) + H_2S(g)$$

平衡分压/kPa　　$25.3+y$　　y

$$K^{\ominus}=\{(25.3+y)/p^{\ominus}\}\{y/p^{\ominus}\}=0.070$$

$$y = 17\ \text{kPa}$$

13. 解：（1）

$$PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡浓度 / (mol·L^{-1})　$\frac{0.70-0.50}{2.0}$　$\frac{0.50}{2.0}$　$\frac{0.50}{2.0}$

$$K_c = \frac{c(PCl_3)c(Cl_2)}{c(PCl_5)} = 0.62\text{mol}\cdot\text{L}^{-1},\quad \alpha(PCl_5)=71\%$$

$$PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡分压　$0.20\frac{RT}{V}$　$0.5\frac{RT}{V}$　$0.5\frac{RT}{V}$

$$K^{\ominus}=\frac{\{p(PCl_3)/p^{\ominus}\}\{p(Cl_2)/p^{\ominus}\}}{\{p(PCl_5)/p^{\ominus}\}}$$

$$=27.2$$

（2）

$$PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

新平衡浓度 / (mol·L^{-1})　$0.10+y$　$0.25-y$　$0.25+\frac{0.10}{2}-y$

$$K_c = \frac{(0.25-y)(0.30-y)}{(0.10+y)}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.62\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ (T\text{不变，}K_c\text{不变})$$

$$y=0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1},\quad \alpha(PCl_5)=68\%$$

（3）

$$PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡浓度 / (mol·L^{-1})　$0.35-z$　z　$0.050+z$

$$K_c = \frac{(0.050+z)z}{0.35-z} = 0.62\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$z = 0.24\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1},\quad \alpha(PCl_5)=68\%$$

比较(2)、(3)结果，说明最终浓度及转化率只与始、终态有关，与加入过程无关。

14. 解:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

平衡浓度 / (mol·L^{-1})　1.0　0.50　0.50

$$K_c = \frac{\{c(NH_3)\}^2}{c(N_2)\{c(H_2)\}^3}$$

$$=2.0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-2}$$

若使 N_2 的平衡浓度增加到 1.2mol· L^{-1}，设需从容器中取走 x摩尔的 H_2。

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

新平衡浓度 / (mol·L^{-1})　1.2　$0.50+(3\times0.2)-x$　$0.50-2\times0.20$

$$K_c = \frac{(0.50-2\times0.20)^2}{1.2\times(0.50+3\times02-x)^3}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-2} = 2.0(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-2}$$

$$x = 0.94$$

15. 解:（1） α（CO）=61.5%;（2） α（CO）=86.5%; (3)说明增加反应物中某一物质浓度可提高另一物质的转化率;增加反应物浓度，平衡向生成物方向移动。

16. 解: $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

平衡分压 / kPa　$101-79.2=21.8$　　$286-79.2/2=246$　　79.2

$$K^\ominus（673\text{K}）= \frac{\{p(NO_2)/p^\ominus\}^2}{\{p(NO)/p^\ominus\}^2\{p(O_2)/p^\ominus\}} = 5.36$$

$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT\lg K^\ominus$，$\Delta_r G_m^\ominus(673\ \text{K}) = -9.39\ \text{kJ·mol}^{-1}$

17. 解: $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \text{K}) = -95278.54\ \text{J·mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K}) - 298.15\ \text{K}\cdot\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \text{K})$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \text{K}) = 9.97\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$，$\Delta_r G_m^\ominus(500\ \text{K}) \approx -97292\ \text{J·mol}^{-1}$

$\lg K^\ominus(500\ \text{K}) = 0.16$， 故 $K^\ominus(500\text{K}) = 1.4\times10^{10}$

或者 $\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} \approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)$，$K^\ominus(500\ \text{K}) = 1.4\times10^{10}$

18. 解: 因 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2) = -213.0\ \text{kJ·mol}^{-1} < 0$, 说明该耦合反应在上述条件可自发进行。

第 3 章 酸碱反应和沉淀反应 习题参考答案

解：（1）pH=-lg $c(H^+)$=12.00

（2）0.050mol·L^{-1}HOAc 溶液中，

$$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$$

$c_{平}$/(mol·L^{-1})　0.050-x　　x　　x

$$K_a^\theta = \frac{c(H^+)c(OAc^-)}{c(HOAc)} = \frac{x \cdot x}{0.050 - x} = 1.8\times10^{-5}$$

$c(H^+) = 9.5\times10^{-4}$mol·L^{-1}

pH = -lg $c(H^+)$ = 3.02

2．解：（1）pH = 1.00　$c(H^+)$ = 0.10mol·L^{-1}

pH = 2.00　$c(H^+)$ = 0.010mol·L^{-1}

等体积混合后：$c(H^+)$ =（0.10mol·L^{-1}+0.010mol·L^{-1}）/2 = 0.055 mol·L^{-1}

pH = -lg$c(H^+)$ = 1.26

（2）pH = 2.00　$c(H^+)$ = 0.010mol·L^{-1}

pH = 13.00　pOH = 14.00-13.00 = 1.00,　$c(OH^-)$ = 0.10mol·L^{-1}

等体积混合后：$c(H^+) = \frac{0.010\,mol\cdot L^{-1}}{2} = 0.0050\,mol\cdot L^{-1}$

$$c(OH^-) = \frac{0.10\,mol\cdot L^{-1}}{2} = 0.050\,mol\cdot L^{-1}$$

酸碱中和后：$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

$c(OH^-)$ = 0.045mol·L^{-1}

pH =12.65

3．解：正常状态时

pH = 7.35　$c(H^+)$ = 4.5×10^{-8}mol·L^{-1}

pH = 7.45　$c(H^+)$ = 3.5×10^{-8}mol·L^{-1}

患病时

pH = 5.90　$c(H^+)$ = 1.2×10^{-6}mol·L^{-1}

$$\frac{1.2\times10^{-6}\,mol\cdot L^{-1}}{4.5\times10^{-8}\,mol\cdot L^{-1}} = 27 \qquad \frac{1.2\times10^{-6}\,mol\cdot L^{-1}}{3.5\times10^{-8}\,mol\cdot L^{-1}} = 34$$

患此种疾病的人血液中 $c(H^+)$为正常状态的 27 ~ 34 倍。

4．解：一元弱酸 HA，pH = 2.77　$c(H^+)$=1.7×10^{-3}mol·L^{-1}

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

$c_{平}$/(mol·L^{-1})　0.10-1.7×10^{-3}　1.7×10^{-3}　1.7×10^{-3}

$$K_a^\theta = \frac{c(H^+)c(A^-)}{c(HA)} = \frac{(1.7\times10^{-3})^2}{0.10-1.7\times10^{-3}} = 2.9\times10^{-5}$$

$$\alpha = \frac{1.7\times10^{-3}}{0.10}\times100\% = 1.7\%$$

5．解：溶液的 pH = 9.00,　$c(H^+)$ = 1.0×10^{-9}mol·L^{-1}

故 $c(OH^-)$ = 1.0×10^{-5}mol·L^{-1}

假设在 1.0 L 0.10 mol·L^{-1} 氨水中加入 x mol NH_4Cl(s)。

$$NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$c_{平}$/(mol·L^{-1})　0.10-1.0×10^{-5}　x+1.0×10^{-5}　1.0×10^{-5}

$$\frac{c(NH_4^+)c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)} = K_b^\theta(NH_3\cdot H_2O)$$

$$\frac{(x+1.0\times10^{-5})1.0\times10^{-5}}{0.10-1.0\times10^{-5}} = 1.8\times10^{-5}$$

$$x = 0.18$$

应加入 NH_4Cl 固体的质量为: $0.18mol\cdot L^{-1}\times 1L\times 53.5g\cdot mol^{-1} = 9.6g$

6．解：设解离产生的 H^+浓度为 x $mol\cdot L^{-1}$，则

	HOAc	⇌	H^+	+	OAc^-
$c_平/(mol\cdot L^{-1})$	0.078-x		x		0.74+x

$$\frac{c(H^+)c(OAc^-)}{c(HOAc)} = K_a^\theta(HOAc)$$

$$\frac{0.74x}{0.078} = 1.8\times10^{-5}，\ x = 1.9\times10^{-6}，\ pH = -\lg c(H^+) = 5.72$$

向此溶液通入 0.10molHCl 气体，则发生如下反应：

$$NaOAc + HCl \rightarrow NaCl + HOAc$$

反应后：$c(HOAc) = 0.18\ mol\cdot L^{-1}$，$c(OAc^-) = 0.64\ mol\cdot L^{-1}$

设产生的 H^+变为 x'$mol\cdot L^{-1}$，则

	HOAc	⇌	H^+	+	OAc^-
$c_平/(mol\cdot L^{-1})$	0.18-x'		x'		0.64+x'

$$\frac{(0.64+x')x'}{0.18-x'} = 1.8\times10^{-5}$$

$x' = 5.1\times10^{-6}$，pH =5.30

$\Delta(pH) = 5.30-5.72 = -0.42$

7. 解：（1）设 NH_4Cl 水解产生的 H^+为 x $mol\cdot L^{-1}$，则

	NH_4^+	+	H_2O	⇌	$NH_3\cdot H_2O$	+	H^+
$c_平/(mol\cdot L^{-1})$	0.010-x				x		x

$$K_h^\theta = \frac{c(NH_3\cdot H_2O)\,c(H^+)}{c(NH_4^+)} = \frac{K_w^\theta}{K_b^\theta(NH_3\cdot H_2O)} = 5.6\times10^{-10}$$

$$\frac{xx}{0.010-x} = 5.6\times10^{-10}$$

$x = 2.4\times10^{-6}$，pH = 5.62

（2）设 NaCN 水解生成的 H^+为 x' $mol\cdot L^{-1}$，则

	CN^-	+	H_2O	⇌	HCN	+	OH^-
$c_平/(mol\cdot L^{-1})$	0.10-x'				x'		x'

$$\frac{c(HCN)c(OH^-)}{c(CN^-)} = K_h^\theta$$

$x' = 1.3\times10^{-3}$，pH = 11.11

8．解：（1）$K_a^\theta(HClO) = 2.9\times10^{-8}$；（2）$K_{sp}^\theta(AgI) = 8.51\times10^{-17}$

9．解：（1）设 CaF_2 在纯水中的溶解度(s)为 x $mol\cdot L^{-1}$。因为 CaF_2 为难溶强电解质，且基本上不水解，所以在 CaF_2 饱和溶液中：

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$c_{平}/(mol\cdot L^{-1})$ x $2x$

$\{c(Ca^{2+})\}\cdot\{c(F^-)\}^2 = K_{sp}^\theta(CaF_2)$

$x = 1.1\times10^{-3}$

（2）设 CaF_2 在 $1.0\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$NaF 溶液中的溶解度($s$)为 y $mol\cdot L^{-1}$。

$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$

$c_{平}/(mol\cdot L^{-1})$ y $2y+1.0\times10^{-2}$

$\{c(Ca^{2+})\}\cdot\{c(F^-)\}^2 = K_{sp}^\theta(CaF_2)$

$y(2y+1.0\times10^{-2})^2 = 5.2\times10^{-9}$

$y = 5.2\times10^{-5}$

（3）设 CaF_2 在 1.0×10^{-2} $mol\cdot L^{-1}CaCl_2$ 溶液中的溶解度(s)为 z $mol\cdot L^{-1}$。

$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$

$c_{平}/(mol\cdot L^{-1})$ $1.0\times10^{-2}+z$ 2z

$\{c(Ca^{2+})\}\cdot\{c(F^-)\}^2 = K_{sp}^\theta(CaF_2)$

$(z+1.0\times10^{-2})(2z)^2 = 5.2\times10^{-9}$

$z = 3.6\times10^{-4}$

7．解：溶液混合后有关物质的浓度为：

$HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$

$c/(mol\cdot L^{-1})$ $\frac{50.0\times0.10-20.0\times0.10}{100.0}$ $\frac{20.0\times0.10}{100.0}$

设 $c(H^+) = x mol\cdot L^{-1}$，则弱酸 HA，弱酸根 A^-及氢离子 H^+的平衡浓度表示为：

$HA \rightarrow A^- + H^+$

$c_{平}/(mol\cdot L^{-1})$ $\frac{50.0\times0.10-20.0\times0.10}{100.0}-x$ $\frac{20.0\times0.10}{100.0}+x$ x

$pH = 5.00 = -\lg x$，$x = 1.00\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$

代入弱酸 HA 的解离平衡常数表示式：

$$K_a^\theta(HA) = \frac{c(A^-)\cdot c(H^+)}{c(HA)} = \frac{(\frac{20.0\times0.10}{100.0}+x)\cdot x}{(\frac{50.0\times0.10-20.0\times0.10}{100.0}-x)}$$

（近似计算） $$= \frac{(\frac{20.0\times0.10}{100.0})\cdot(1.00\times10^{-5})}{(\frac{30.0\times0.10}{100.0})}$$

$$= 6.67\times10^{-6}$$

10．解：（1）由题意可知：$c(Mg^{2+}) = 0.050\ mol\cdot L^{-1}$

当 $c(Mg^{2+})\cdot\{c(OH^-)\}^2 > K_{sp}^\theta(Mg(OH)_2)$时开始有 $Mg(OH)_2$ 沉淀出。

$$c(OH^-) > \sqrt{\frac{K_{sp}^\theta(Mg(OH)_2)}{c(Mg^{2+})}}$$

$$= \sqrt{\frac{5.61\times10^{-12}}{5.0\times10^{-2}}}$$

$$= 1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$$

（2）$\{c(Al^{3+})\}\cdot\{c(OH^-)\}^3 = 4.0\times10^{-22} > K_{sp}^\theta(Al(OH)_3)$，所以还有 Al^{3+}可被沉淀出。

$\{c(Fe^{3+})\}\cdot\{c(OH^-)\}^3 = 2.0\times10^{-22} > K_{sp}^\theta(Fe(OH)_3)$，所以还有 Fe^{3+} 可被沉淀出。

11．解：　$Cd^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + Cd(OH)_2\downarrow$

$Cd(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$　　$K_{sp}^\theta=7.2\times10^{-15}$

若使 $c(Cd^{2+}) < 0.10mg\cdot L^{-1} = \dfrac{1.0\times10^{-4}\,g}{112.41g\cdot mol^{-1}}\cdot L^{-1} = 8.9\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$

$$c(OH^-) > \sqrt{\frac{K_{sp}^\theta(Cd(OH)_2)}{c(Cd^{2+})/c^\theta}} = \sqrt{\frac{7.2\times10^{-15}}{8.9\times10^{-7}}}$$

$$= 9.0\times10^{-5}\,mol\cdot L^{-1}$$

$pH > (14.00\text{-}pOH) = 10.0$

12．解：（1）混合后：$c(Mn^{2+}) = 0.0010mol\cdot L^{-1}$

$c(NH_3\cdot H_2O) = 0.050\ mol\cdot L^{-1}$

设 OH^- 浓度为 x mol·L^{-1}

$$NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$c_平/(mol\cdot L^{-1})$　　0.050-x　　　x　　　x

$$\frac{x^2}{0.050-x} = 1.8\times10^{-5}$$

$x^2 = 9.0\times10^{-7}$，即　$\{c(OH^-)\}^2 = 9.0\times10^{-7}$

$\{c(Mn^{2+})\}\cdot\{c(OH^-)\}^2 = 9.0\times10^{-10} > K_{sp}^\theta(Mn(OH)_2) = 1.9\times10^{-13}$

所以能生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀。

（2）已知 $(NH_4)_2SO_4$ 的相对分子质量为 132.15

$c((NH_4)_2SO_4) = \dfrac{0.495\times1000}{132.15\times15}\,mol\cdot L^{-1} = 0.25mol\cdot L^{-1}$

$c(NH_4^-) = 0.50\ mol\cdot L^{-1}$

设 OH^- 浓度为 x mol·L^{-1}

$$NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$c_平/(mol\cdot L^{-1})$　　0.050-x　　0.50+x　　x

$$\frac{c(NH_4^+)\cdot c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)} = K_b^\theta(NH_3\cdot H_2O)$$

$$= \frac{(0.50+x)x}{0.050-x} = 1.8\times10^{-5}$$

$$\frac{0.50x}{0.050} = 1.8\times10^{-5}$$

$x=1.8\times10^{-6}$　　　　　$c(OH^-)=1.8\times10^{-6}mol\cdot L^{-1}$

$\{c(Mn^{2+})\}\cdot\{c(OH^-)\}^2 = 3.2\times10^{-15} < K_{sp}^\theta(Mn(OH)_2)$，所以不能生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀。

13．解：使 $BaSO_4$ 沉淀所需

$$c(SO_4^{2-}) > \frac{K_{sp}^\theta(BaSO_4)}{c(Ba^{2+})} = \frac{1.08\times10^{-10}}{0.10}\,mol\cdot L^{-1}$$

$$= 1.08\times10^{-9}\,mol\cdot L^{-1}$$

Ag_2SO_4 沉淀所需

$$c(SO_4^{2-}) > \frac{K_{sp}^\theta(Ag_2SO_4)}{\{c(Ag^+)\}^2} = \frac{1.20\times10^{-5}}{(0.10)^2}\,mol\cdot L^{-1}$$

$$= 1.2\times10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}$$

故 $BaSO_4$ 先沉淀。

当 Ag^+ 开始沉淀时，$c(Ba^{2+}) < \dfrac{1.08\times10^{-10}}{1.2\times10^{-3}} < 10^{-5}mol\cdot L^{-1}$

故此时 Ba^{2+} 已沉淀完全。即可用加入 Na_2SO_4 方法分离 Ba^{2+} 和 Ag^+。

14．解：Fe^{3+} 沉淀完全时，$c(OH^-)$ 的最小值为

$$c(OH^-) > \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\theta(Fe(OH)_3)}{c(Fe^{3+})}}$$
$$= \sqrt[3]{\frac{2.79\times10^{-39}}{1.0\times10^{-5}}}mol\cdot L^{-1}$$
$$= 6.5\times10^{-12}\,mol\cdot L^{-1}$$
$$pH = 2.81$$

若使 0.10 $mol\cdot L^{-1} MgCl_2$ 溶液不生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，此时 $c(OH^-)$ 最大值为

$$c(OH^-) > \sqrt{\frac{K_{sp}^\theta(Mg(OH)_2)}{c(Mg^{2+})}}$$
$$= \sqrt{\frac{5.61\times10^{-12}}{0.10}}mol\cdot L^{-1}$$
$$= 7.5\times10^{-6}\,mol\cdot L^{-1}$$
$$pH = 8.88$$

所以若达到上述目的，应控制 $2.81 < pH < 8.88$。

15．解：（1）$Pb(OH)_2$、$Cr(OH)_3$ 开始析出所需 $c(OH^-)$ 的最低为

$$c_1(OH^-) > \sqrt{\frac{K_{sp}^\theta(Pb(OH)_2)}{c(Pb^{2+})}}$$
$$= \sqrt{\frac{1.43\times10^{-15}}{3.0\times10^{-2}}}mol\cdot L^{-1}$$
$$= 2.2\times10^{-7}\,mol\cdot L^{-1}$$
$$c_2(OH^-) > \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\theta(Cr(OH)_3)}{c(Cr^{3+})}}$$
$$= \sqrt[3]{\frac{6.3\times10^{-31}}{2.0\times10^{-2}}}mol\cdot L^{-1}$$
$$= 3.2\times10^{-10}\,mol\cdot L^{-1}$$

因为 $c_1(OH^-) >> c_2(OH^-)$，所以 $Cr(OH)_3$ 先沉淀。

（2）$Cr(OH)_3$ 沉淀完全时所需 OH^- 最低浓度为

$$c(OH^-) > \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\theta(Cr(OH)_3)}{c(Cr^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{6.3\times10^{-31}}{1.0\times10^{-5}}}mol\cdot L^{-1} = 4.0\times10^{-9}\,mol\cdot L^{-1}$$

$Pb(OH)_2$ 不沉出所容许的 OH^- 最高浓度为

$$c(OH^-) < 2.2\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$$

即 $c(OH^-)$ 应控制在（$4.0\times10^{-9}mol\cdot L^{-1} \sim 2.2\times10^{-7}$）$mol\cdot L^{-1}$

$$pH_{min} = 5.60$$
$$pH_{max} = 7.34$$

所以若要分离这两种离子，溶液的 pH 应控制在 5.60 ~ 7.34 之间。

16．解：（1）

$$K^{\theta}=\frac{c(CrO_4{}^{2-})}{c(s^{2-})}=\frac{c(CrO_4{}^{2-})c(Pb^{2+})}{c(s^{2-})c(Pb^{2+})}$$
$$=\frac{K_{sp}^{\theta}(PbCrO_4)}{K_{sp}^{\theta}(PbS)}=\frac{2.8\times10^{-13}}{8.0\times10^{-28}}$$
$$=3.5\times10^{14}$$

（2）

$$K^{\theta}=\frac{c(CrO_4{}^{2-})}{\{c(Cl^-)\}^2}=\frac{c(CrO_4{}^{2-})\{c(Ag^+)\}^2}{\{c(Cl^-)\}^2\{c(Ag^+)\}^2}$$
$$=\frac{K_{sp}^{\theta}(Ag_2CrO_4)}{\{K_{sp}^{\theta}(AgCl)\}^2}=\frac{1.12\times10^{-12}}{(1.77\times10^{-10})^2}$$
$$=3.6\times10^{7}$$

17．解：（1）设 Cu^{2+}的起始浓度为 x mol·L^{-1}。由提示可知：

	$2Cu^{2+}$		$26S_2O_3{}^{2-}$
反应物质的量比	2	:	26
n/10^{-3}mol	x	:	30.0×0.100

x = 0.230×10^{-3}mol

$c(Cu^{2+})$ = 0.0115 mol·L^{-1}

（2）$c(IO_3^-)$ = 0.0230 mol·L^{-1}

$K_{sp}^{\theta}(Cu(IO_3)_2)=\{c(Cu^{2+})\}\cdot\{c(IO_3^-)\}^2$

$=6.08\times10^{-6}$

18．解：设残留在溶液中的 Cu^{2+}的浓度为 x mol·L^{-1}。

	Cu^{2+} + H_2S	⇌	$CuS\downarrow$ + $2H^+$
$c_{平}$/(mol·L^{-1})	x　　0.10		0.10+2(0.10-x)

$$K^{\theta}=\frac{\{c(H^+)\}^2}{\{c(Cu^{2+})\}\{c(H_2S)\}}\bullet\frac{c(S^{2-})}{c(S^{2-})}\bullet\frac{c(HS^-)}{c(HS^-)}$$
$$=\frac{K_{a(1)}^{\theta}\bullet K_{a(2)}^{\theta}}{K_{sp}^{\theta}(CuS)}=\frac{1.4\times10^{-20}}{6.3\times10^{-36}}$$
$$=2.2\times10^{15}$$
$$\frac{(0.30)^2}{0.10x}=2.2\times10^{-5}$$

$x=4.1\times10^{-16}$　　$c(Cu^{2+})=4.1\times10^{-16}$mol·L^{-1}

故残留在溶液中的 Cu^{2+}有 4.1×10^{-16}mol·L^{-1}×0.10L×63.546g·mol^{-1} = 2.6×10^{-15}g

19．解：（1）$c(Fe^{3+})=c(Fe^{2+})\approx0.010$mol·L^{-1}

若使 Fe^{3+}开始产生沉淀，则

$$c(OH^-)>\sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\theta}(Fe(OH)_3)}{c(Fe^{3+})}}$$
$$=\sqrt[3]{\frac{2.79\times10^{-39}}{0.010}}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$
$$=6.5\times10^{-13}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

pH = 14.00-12.19 = 1.81

（2）$Fe(OH)_3$沉淀完全，要求 $c(Fe^{3+}) \le 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$，则

$$c(OH^-) \ge \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\theta}(Fe(OH)_3)}{c(Fe^{3+})}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{2.79\times10^{-39}}{1.0\times10^{-5}}} mol\cdot L^{-1}$$

$$= 6.5\times10^{-12} mol\cdot L^{-1}$$

pH =2.81

第 4 章 氧化还原反应 习题参考答案

1．解：S 的氧化数分别为-2、0、2、4、5、6。

2．解：（1）$3Cu + 8HNO_3$(稀) → $3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$

（2）$4Zn + 5H_2SO_4$(浓) → $4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

（3）$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

（4）$Cu_2S + 22HNO_3 \rightarrow 6Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 10NO\uparrow + 8H_2O$

3．解：

（1）

1 | $2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$

+) 1 | $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$

（2）

1 | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

+) 3 | $H_2S - 2e^- \rightarrow S + 2H^+$

$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3S\downarrow + 7H_2O$

（3）

1 | $ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$

+) 6 | $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$

$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O$

（4）

1/2 | $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

+) 1/2 | $Cl_2 + 4OH^- - 2e^- \rightarrow 2ClO^- + 2H_2O$

$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

（5）

1 | $Zn + 4OH^- - 2e^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

+) 1 | $ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$

$Zn + ClO^- + 2OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + Cl^-$

（6）

2 | $MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$

+) 1 | $SO_3^{2-} + OH^- - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$

$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$

4．解：（1）（－）Pt，$I_2(s)$ | $I^-(c_1)$ ‖ $Cl^-(c_2)$ | $Cl_2(p^\ominus)$, Pt（＋）

（2）（－）Pt | Fe^{2+}, $Fe^{3+}(c_3)$ ‖ $MnO_4^-(c_3)$, $Mn^{2+}(c_4)$，$H^+(c_5)$ | Pt（＋）

（3）（－）Zn | $ZnSO_4(c_1)$ ‖ $CdSO_4(c_2)$ | Cd（＋）

5．解：由于 $E^\ominus(F_2/HF) > E^\ominus(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) > E^\ominus(H_2O_2/H_2O) > E^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^\ominus(PbO_2/Pb^{2+}) > E^\ominus(Cl_2/Cl^-) > E^\ominus(Br_2/Br^-) > E^\ominus(Ag^+/Ag) > E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) > E^\ominus(I_2/I^-)$

故氧化能力顺序为 $F_2 > S_2O_8^{2-} > H_2O_2 > MnO_4^- > PbO_2 > Cl_2 > Br_2 > Ag^+ > Fe^{3+} > I_2$，其对应的还原产物为 HF，$SO_4^{2-}$，$H_2O$，$Mn^{2+}$，$Pb^{2+}$，$Cl^-$，$Br^-$，Ag, Fe^{2+}, I^-。

6．解：由于 $E^\ominus(Zn^{2+}/Zn) < E^\ominus(H^+/H_2) < E^\ominus(S/H_2S) < E^\ominus(Sn^{4+}/Sn^{2+}) < E^\ominus(SO_4^{2-}/H_2SO_3) < E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) < E^\ominus(I_2/I^-) < E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) < E^\ominus(Ag^+/Ag) < E^\ominus(Cl_2/Cl^-)$

故还原能力顺序为 $Zn > H_2 > H_2S > SnCl_2 > Na_2SO_3 > Cu > KI > FeCl_2 > Ag > KCl$。

7．解：（1）$E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) < E^\ominus(Br_2/Br^-)$，该反应能自发向左进行。

（2）E ＞0，该反应能自发向左进行。

（3）$\Delta_r G_m^\ominus$ <0，该反应能自发向右进行。

8．解：（1）$E^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})$，该反应能自发向右进行。

（2）原电池的电池符号：

(−) $Pt|Fe^{2+}(1mol•L^{-1}), Fe^{3+}(1mol•L^{-1})$ ‖ $MnO_4^-(1mol•L^{-1}), Mn^{2+}(1mol•L^{-1}), H^+(10.0mol•L^{-1})$ | Pt(+)

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.0592\,V}{Z}\lg\frac{\{c(MnO_4^-/c^\theta\}\{c(H^+/c^\theta\}^8}{\{c(Mn^{2+}/c^\theta\}}$$

$$= 1.51\ V + \frac{0.0592\,V}{5}\lg(10.0)^8 = 1.60\ V$$

$E = E(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.83\ V$

（3）$\lg K^\ominus = Z'\{E^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})\}/0.0592\ V$

$= 62.5$

$K^\ominus = 3.2\times10^{62}$

8．解：$E(Ag^+/Ag) = E^\ominus(Ag^+/Ag) + 0.0592V\ \lg\{c(Ag^+/c^\ominus)\}$

$= 0.6807\ V$

$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\ominus(Zn^{2+}/Zn) + 0.0592\ V/2\ \lg\{c(Zn)/c^\ominus\}$

$= -0.7922\ V$

$E = E(Ag^+/Ag) - E(Zn^{2+}/Zn)$

$= 1.4729\ V$

$$\lg K^\theta = \frac{Z'\{Ag^+/Ag) - E^\theta(Zn^{2+}/Zn)\}}{0.0592\,v}$$

$=52.8$

$K^\ominus=6.3\times10^{52}$

9．解：（1）（－）Zn | $Zn^{2+}(0.020\ mol\cdot L^{-1})$ ‖ $Ni^{2+}(0.080\ mol\cdot L^{-1})$ | Ni（＋）; $E^\ominus = 0.524$ V;

（2）(－)Pt, $Cl_2(P^\ominus)$ | $Cl^-(10\ mol\cdot L^{-1})$ ‖ $Cr_2O_7^{2-}(1.0\ mol\cdot L^{-1}), Cr^{3+}(1.0\ mol\cdot L^{-1}), H^+(10\ mol\cdot L^{-1})$ | Pt（＋）; $E^\ominus$=0.21 V

10．解：$E^\ominus(AgBr/Ag) = E(Ag^+/Ag)$

$= E^\ominus(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V \times \lg\{c(Ag^+)/c^\theta\}$

$= E^\ominus(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V \times \lg K_{sp}^\ominus(AgBr)$

$K_{sp}^\ominus(AgBr) = 5.04\times10^{-13}$

11．解：$c(Ag^+)=0.040\ mol\cdot L^{-1}$

12．解：（1）$E(Cu^{2+}/Cu) = E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592\,V}{Z}\lg\{c(Cu^{2+})/c^\ominus\}$

$=+0.33\ V$

（2）$c(Cu^{2+}) = K_{sp}^\ominus(CuS)/(S^{2-}) =6.3c10^{-36}\ mol\cdot L^{-1}$

$E(Cu^{2+}/Cu) = -0.70\ V$

（3）$E(H^+/H_2) = E^\ominus(H^+/H_2) + \frac{0.0592\,V}{Z}\lg\frac{\{c(H^+)/c^\theta\}^2}{\{p(H_2)/p^\theta\}}$

$= -0.0592$ V

（4）$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

$c/(mol\cdot L^{-1})$ 0.1 0.1

刚好完全中和，所以 $c(H^+)=1.0\times10^{-7} mol\cdot L^{-1}$

$E(H^+/H_2) = -0.41$ V

（5）加入的 NaOAc 与 HCl 刚好完全反应生成 0.10 $mol\cdot L^{-1}$ 的 HOAc

$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$

平衡浓度 c/(mol/L) 0.10-x x x

$K_a^\theta(HOAc) = x^2/(0.10-x) = 1.8\times10^{-5}$

$x = 0.0013\ mol\cdot L^{-1}$

$E(H^+/H_2) = -0.17$ V

13．解：$c(H^+)=2.7\times10^{-5} mol\cdot L^{-1}$, pH=4.57; $K^\ominus(HA)= 2.7\times10^{-5}$

14．解：由 $\lg K^\ominus = 4.3345$,得 $K^\ominus = 4.63\times10^{-5}$

15．解：$E(Cu^{2+}/Cu) = E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592\,V}{2}\lg\{c(Cu^{2+})/c^\ominus\} = +0.31$ V

$E(Ag^+/Ag) = E^\ominus(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V\times\lg\{c(Ag^+)/c^\ominus\} = +0.681V$

$E^\ominus(Fe^{2+}/Fe)=-0.44V$, $\{E(Ag^+/Ag) - E^\ominus(Fe^{2+}/Fe)\}$ > $\{E(Cu^{2+}/Cu) - E^\ominus(Fe^{2+}/Fe)\}$

故 Ag^+先被 Fe 粉还原。

当 Cu^{2+}要被还原时，需 $E(Ag^+/Ag) = E(Cu^{2+}/Cu)$,

这时 $E^\ominus(Ag^+/Ag)+0.0592\ V\times\lg\{c(Ag^+)/c^\ominus\} = E^\ominus(Cu^{2+}/Cu)$。

即：0.7991 V + 0.0592 V × $\lg\{c(Ag^+)/c^\ominus\}$ = 0.31 V，$c(Ag^+) = 5.0\times10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$

16．解：（1）$E(Ag^+/Ag) = E^\ominus(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V \times \lg\{c(Ag^+)/c^\ominus\} = +0.74$ V

$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\ominus(Zn^{2+}/Zn) + (0.0592\ V/2)\times\lg\{c(Zn^{2+})/c^\ominus\} = -0.78$ V

$E = E(Ag^+/Ag) - E(Zn^{2+}/Zn) = +1.5$ V

（2）$\lg K^\ominus = z'\{E^\ominus(Ag^+/Ag) - E^\ominus(Zn^{2+}/Zn)\}/0.0592$ V，$K^\ominus = 5.76\times10^{52}$

$E^\ominus = E^\ominus(Ag^+/Ag) - E^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = +1.5617$ V

$\Delta_r G_m^\theta = -z'FE^\ominus = -3.014\times10^2\ kJ\cdot mol^{-1}$

（3）达平衡时, $c(Ag^+)$ =x $mol\cdot L^{-1}$

$2Ag^+ + Zn \rightleftharpoons 2Ag + Zn^{2+}$

平衡时浓度 $c/(mol\cdot L^{-1})$ x 0.30 + (0.10-x)/2

$K^\ominus = \frac{c(Zn^{2+})/c^\theta}{\{c(Ag^+)/c^\theta\}^2}$

$x = 2.5\times10^{-27}$，$c(Ag^+) = 2.5\times10^{-27} mol\cdot L^{-1}$

17．解：（1）$E^\ominus(MnO_4^{2-}/MnO_2) = \{3E^\ominus(MnO_4^-/MnO_2) - E^\ominus(MnO_4^-/MnO_4^{2-})\}/2$

$= +2.27V$

$E^\ominus(MnO_2/Mn^{3+}) = \{2E^\ominus(MnO_2/Mn^{2+}) - E^\ominus(Mn^{3+}/Mn^{2+})\}/1 = +1.0$ V

（2）MnO_4^{2-}, Mn^{3+}。

（3）是 Mn^{2+}。反应式为 $Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2$

18．解：(1) $E^\ominus(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{2+})=0.91V$; $E^\ominus(Cr^{3+}/Cr^{2+})= -0.74V$;

(2) Cr^{3+}, Cr^{2+}均不歧化, Cr^{3+}较稳定, Cr^{2+}极不稳定。

第 5 章 原子结构与元素周期性 习题参考答案

1．解：（1）$n \geq 3$ 正整数；

（2）$l = 1$；

（3）$m_s = +\frac{1}{2}$（或$-\frac{1}{2}$）；

（4）$m = 0$。

2．解：（1）不符合能量最低原理；

（2）不符合能量最低原理和洪德规则；

（3）不符合洪德规则；

（4）不符合泡利不相容原理；

（5）正确。

3．解：（1）$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$ 为等价轨道；

（2）第四电子层共有四个亚层，最多能容纳 32 个电子。

亚层	轨道数	容纳电子数
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14
		32

4．解：（2）P（Z＝15）

（3）$1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$

（4）Cr　　[Ar]

（5）Cu

（6）$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$

5．解：（1）$[Rn]\ 5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$，第 7 周期，ⅣA 族元素，与 Pb 的性质最相似。

（2）$[Rn]\ 5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$，原子序数为 118。

6．解：

离子	电子分布式
S^{2-}	$1s^22s^22p^63s^23p^6$
K^+	$1s^22s^22p^63s^23p^6$
Pb^{2+}	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Ag^+	$[Kr]4d^{10}$
Mn^{2+}	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$
Co^{2+}	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^7$

7．解：

原子序数	电子分布式	各层电子数	周期	族	区	金属还是非金属
11	$[Ne]3s^1$	2, 8, 1	三	ⅠA	s	金属
21	$[Ar]3d^14s^2$	2, 8, 9, 2	四	ⅢB	d	金属
53	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	2, 8, 18, 18, 7	五	ⅦA	p	非金属
60	$[Xe]4f^46s^2$	2, 8, 18, 22, 8, 2	六	ⅢB	f	金属
80	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	2, 8, 18, 32, 18, 2	六	ⅡB	ds	金属

8．解：

元素	周期	族	最高氧化数	价层电子构型	电子分布式	原子序数
甲	3	ⅡA	+2	$3s^2$	$[Ne]3s^2$	12
乙	6	ⅦB	+7	$5d^56s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$	75
丙	4	ⅣA	+4	$4s^24p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	32
丁	5	ⅡB	+2	$4d^{10}5s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	48

9．解：（1）A、B；

（2）C^-、A^+；

（3）A；

（4）离子化合物，BC_2。

10．解：（1）有三种，原子序数分别为 19、24、29；

（2）

原子序数	电子分布式	周期	族	区
19	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$	四	ⅠA	s
24	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$	四	ⅥB	d
29	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$	四	ⅠB	ds

11．解：

元素代号	元素符号	周期	族	价层电子构型
A	Na	三	ⅠA	$3s^1$
B	Mg	三	ⅡA	$3s^2$
C	Al	三	ⅢA	$3s^23p^1$
D	Br	四	ⅦA	$4s^24p^5$
E	I	五	ⅦA	$5s^25p^5$
G	F	二	ⅦA	$2s^22p^5$
M	Mn	四	ⅦB	$3d^54s^2$

12．解:

元素代号	电子分布式	周期	族	元素符号
D	$1s^22s^22p^63s^23p^5$	三	ⅦA	Cl
C	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	四	ⅥA	Se
B	$[Kr]5s^2$	五	ⅡA	Sr
A	$[Xe]6s^1$	六	ⅠA	Cs

A B C D

（1）原子半径 大 ← 小

（2）第一电离能 小 → 大

（3）电负性 小 → 大

（4）金属性 强 ← 弱

第 6 章 分子的结构与性质 习题参考答案

1．解：C 原子的共价半径为：154pm / 2 = 77.0pm

N 原子的共价半径为：145pm / 2 = 72.5pm

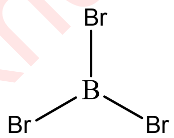
Cl 原子的共价半径为：(175 − 72.5)pm = 102.5pm

故 C—Cl 键的键长为：(77.0 + 103)pm = 180pm

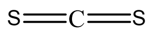
2．解：分子的热稳定性为 HF > HCl > HBr > HI。

3．解：

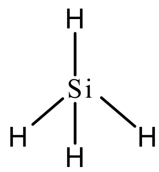
BBr_3



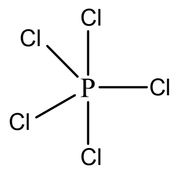
CS_2



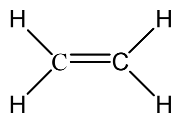
SiH_4



PCl_5

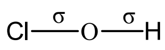


C_2H_4

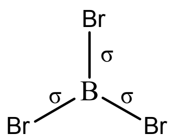


4．解：

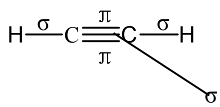
HClO



BBr_3



C_2H_2



5．解：由成键原子的未成对电子直接配对成键：$HgCl_2$、PH_3。

由电子激发后配对成键：AsF_5、PCl_5。

形成配位键：NH_4^+、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$。

6．解：（1）ZnO>ZnS

（2）NH_3<NF_3

（3）AsH_3<NH_3

（4）H_2O>OF_2

（5）IBr<ICl

7．解：Na_2S > H_2O > H_2S > H_2Se > O_2

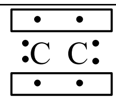
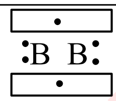
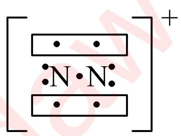
8．解：

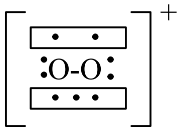
分子或离子	中心离子杂化类型	分子或离子的几何构型
BBr_3	等性 sp^2	平面正三角形
PH_3	不等性 sp^3	三角锥形
H_2S	不等性 sp^3	V 形
$SiCl_4$	等性 sp^3	正四面体形
CO_2	等性 sp	直线形
NH_4^+	等性 sp^3	正四面体形

9．解：

分子或离子	价层电子对数	成键电子对数	孤电子对数	几何构型
$PbCl_3$	3	2	1	V 形
BF_3	3	3	0	平面正三角形
NF_3	4	3	1	三角锥形
PH_4^+	4	4	0	正四面体
BrF_5	6	5	1	正四棱锥形
SO_4^{2-}	4	4	0	正四面体
NO_3^-	3	2	1	V 形
XeF_4	6	4	2	四方形
$CHCl_3$	4	4	0	四面体

* 10．解：

分子或离子	分子轨道表示式	成键的名称和数目	价键结构式或分子结构式	能否存在
H_2^+	$(\sigma 1s)^1$	一个单电子σ键	$[H \cdot H]^+$	能
He_2^+	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$	一个叁电子σ键	$[He \vdots He]^+$	能
C_2	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$ $(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2$	2 个π键		能
Be_2	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$	不成键		不能
B_2	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$ $(\pi 2p_y)^1(\pi 2p_z)^1$	2 个单电子π键		能
N_2^+	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$ $(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^1$	2 个π键 一个单电子σ键		能

O_2^+	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_x)^2$ $(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^*2p_y)^1$	1 个π键 一个叁电子π键 1 个σ键		能

11．解:

分子或离子	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}	O_2^{3-}
键级	2.5	2	1.5	1	0.5

结构稳定性的次序为: $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-} > O_2^{3-}$

12．解:（1）He_2 的分子轨道表示式为$(\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2$，净成键电子数为 0，所以 He_2 分子不存在;

（2）N_2 的分子轨道表示式为$(\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2$，形成一个σ键，两个π键，所以 N_2 分子很稳定，并且电子均已配对，因而具有反磁性;

（3）O_2^- 的分子轨道表示式为:$(\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^*2p_y)^2(\pi^*2p_z)^1$，形成一个叁电子π键，所以 O_2^- 具有顺磁性。

13．解: 非极性分子: Ne、Br_2、CS_2、CCl_4、BF_3;

极性分子: HF、NO、H_2S、$CHCl_3$、NF_3。

14．解:（1）色散力;（2）色散力、诱导力;（3）色散力、诱导力、取向力。

第 7 章 固体的结构与性质 习题参考答案

1. 解：熔点高低、硬度大小的次序为：TiC> ScN> MgO> NaF。

2. 解：（1）熔点由低到高的次序：$KBr<KCl<NaCl<MgO$。
（2）熔点由低到高的次序：$N_2<NH_3<Si$。

3. 解：

离子	电子分布式	离子电子构型
Fe^{3+}	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^5$	9 ~ 17
Ag^+	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}$	18
Ca^{2+}	$1s^22s^22p^63s^23p^6$	8
Li^+	$1s^2$	2
S^{2-}	$1s^22s^22p^63s^23p^6$	8
Pb^{2+}	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	18+2
Pb^{4+}	$[Xe]4f^{14}5d^{10}$	18
Bi^{3+}	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	18+2

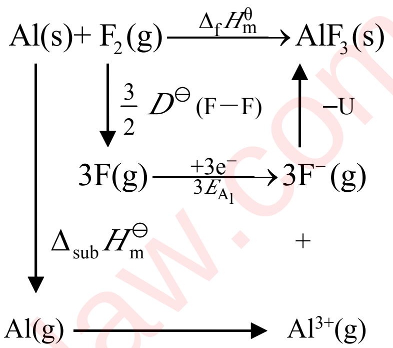
4. 解：B 为原子晶体，LiCl 为离子晶体，BCl_3 为分子晶体。

5. 解：（1）O_2、H_2S 为分子晶体，KCl 为离子晶体，Si 为原子晶体，Pt 为金属晶体。
（2）AlN 为共价键，Al 为金属键，HF(s)为氢键和分子间力，K_2S 为离子键。

6. 解：

物质	晶格结点上的粒子	晶格结点上离子间的作用力	晶体类型	预测熔点（高或低）
N_2	N_2 分子	分子间力	分子晶体	很低
SiC	Si 原子、C 原子	共价键	原子晶体	很高
Cu	Cu 原子、离子	金属键	金属晶体	高
冰	H_2O 分子	氢键、分子间力	氢键型分子晶体	低
$BaCl_2$	Ba^{2+}、Cl^-	离子键	离子晶体	较高

7．解：

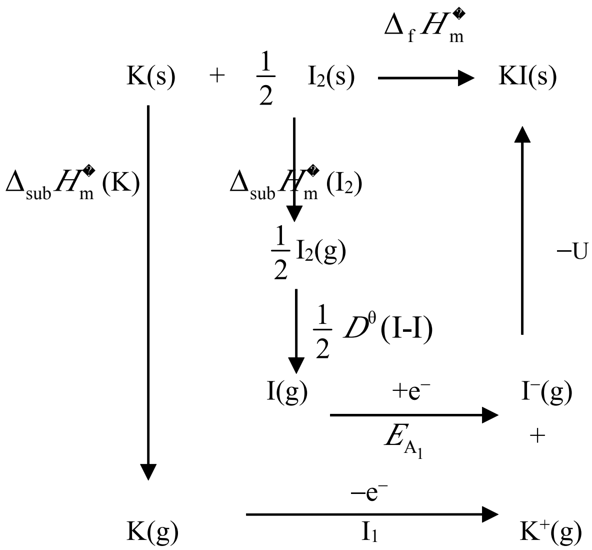


$U=\Delta_{sub}H_m^{\ominus}+D^{\ominus}(F-F)+3E_{A_1}+I-\Delta_f H_m^{\ominus}$

$=[326.4+\frac{3}{2}\times156.9+3\times(-322)+5139.1-(-1510)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$=6245\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

8．解：



$\Delta_f H_m^{\ominus}=\Delta_{sub}H_m^{\ominus}(K)+\frac{1}{2}\Delta_{sub}H_m^{\ominus}(I_2)+\frac{1}{2}D^{\theta}(I\text{-}I)+E_{A_1}+I_1-U$

$=[90+\frac{1}{2}\times62.4+\frac{1}{2}\times152.549+(-295)+418.9-649]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$=-328\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

9．解：（1）极化力：Na^{+}，Al^{3+}，Si^{4+}；变形性：Si^{4+}，Al^{3+}，Na^{+}。

（2）极化力：I^{-}，Sn^{2+}，Ge^{2+}；变形性：Ge^{2+}，Sn^{2+}，I^{-}。

10．解：极化作用：$SiCl_4>AlCl_3>MgCl_2>NaCl$。

11．解:（1）阴离子相同。阳离子均为 18 电子构型，极化力、变形性均较大，但 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}依次半径增大，变形性增大，故 ZnS、CdS、HgS 依次附加离子极化作用增加，键的共价程度增大，化合物的溶解度减小。

（2）阳离子相同，但 F^-、Cl^-、I^-依次半径增大，变形性增大。故 PbF_2、$PbCl_2$、PbI_2极化作用依次增大，键的共价程度增大，化合物的溶解度减小。

（3）阴离子相同，但 Ca^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}电子构型分别为 8、9～17、18，变形性依次增大，键的共价程度增大，化合物的溶解度减小。

第 8 章 配位化合物（习题参考答案）

1．解:

配离子	形成体	配体	配位原子	配位数
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	Cr^{3+}	NH_3	N	6
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	Co^{2+}	H_2O	O	6
$[Al(OH)_4]^-$	Al^{3+}	OH^-	O	4
$[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$	Fe^{2+}	OH^-、 H_2O	O	6
$[PtCl_5(NH_3)]^-$	Pt^{4+}	Cl^-、NH_3	Cl、N	6

2．解:

配合物	名 称	配离子电荷	形成体氧化数
$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$	四氯合铂（Ⅱ）酸四氨合铜（Ⅱ）	+2、−2	+2、+2
$Cu[SiF_6]$	六氟合硅（Ⅳ）酸铜	−2	+4
$K_3[Cr(CN)_6]$	六氰合铬（Ⅲ）酸钾	−3	+3
$[Zn(OH)(H_2O)_3]NO_3$	硝酸一羟基・三水合锌（Ⅱ）	+1	+2
$[CoCl_2(NH_3)_3(H_2O)]Cl$	一氯化二氯・三氨・一水合钴（Ⅲ）	+1	+3
$[PtCl_2(en)]$	二氯・一乙二胺合铂（Ⅱ）	0	+2

3．解:

（1）$KPtCl_3(NH_3)]$

（2）$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$

（3）$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

（4）$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$

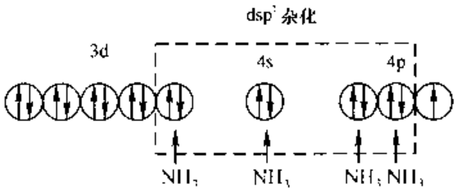
（5）$[Cr(OH)_9C_2O_4](H_2O)(en)]$

（6）$Na_2[Fe(CN)_5(CO)]$

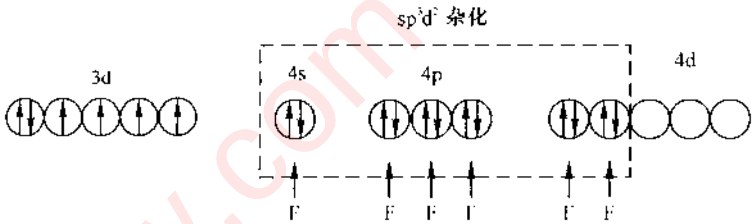
4．解：三种配合物的化学式分别为

物 质	I	II	III
配合物化学式	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$	$[PtCl_4(NH_3)_2]$

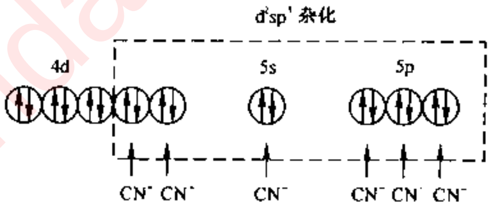
5．解：$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$



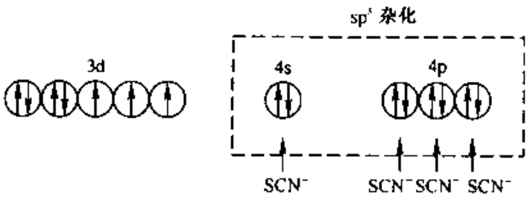
$[CoF_6]^{3-}$



$[Ru(CN)_6]^{4-}$



$[Co(NCS)_4]^{2-}$

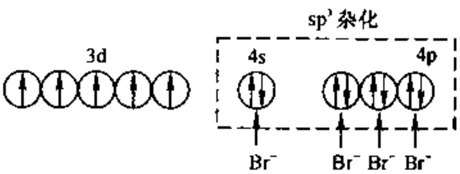


6．解：已知：$[MnBr_4]^{2-}$ $\mu = 5.9$ B.M，$[Mn(CN)_6]^{3-}$ $\mu = 2.8$ B.M。

由：$\mu = \sqrt{n(n+2)}$ 式求得：

$$\left.\begin{aligned}&[MnBr_4]^{2-}\text{中 } n=5\\&[Mn(CN)_6]^{3-}\text{中 } n=2\end{aligned}\right\}，\text{与}\left\{\begin{aligned}&Mn^{2+}(n=5)\\&Mn^{3+}(n=4)\end{aligned}\right.\text{相比较，可推测：}$$

$[MnBr_4]^{2-}$价层电子分布为



7. 解：混合后尚未反应前：

$$c(Ag^+) = 0.10\ mol\cdot L^{-1}$$
$$c(NH_3\cdot H_2O) = 0.50\ mol\cdot L^{-1}$$

又因 $K_f^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+)$较大，可以认为 Ag^+基本上转化为$[Ag(NH_3)_2]^+$，达平衡时溶液中 $c(Ag^+)$、$c(NH_3)$、$c([Ag(NH_3)_2]^+)$由下列平衡计算：

$$Ag^+ + 2NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$$

起始浓度 / $(mol\cdot L^{-1})$ $0.50 - 2\times 0.10$ 0.10

平衡浓度 / $(mol\cdot L^{-1})$ x $0.30 + 2x$ $0.10 - x$

$$K_f^{\ominus} = \frac{\{c([Ag(NH_3)_2]^+)\}}{\{c(Ag^+)\}\{c(NH_3\cdot H_2O)\}^2} = 1.12\times 10^7$$

$$\frac{0.10 - x}{x(0.30+2x)^2} = 1.12\times 10^7$$

$x = 9.9\times 10^{-8}$ 即 $c(Ag^+) = 9.9\times 10^{-8} mol\cdot L^{-1}$

$c([Ag(NH_3)_2]^+) = (0.10 - x)\ mol\cdot L^{-1} \approx 0.10\ mol\cdot L^{-1}$

$c(NH_3\cdot H_2O) = (0.30 + 2x)\ mol\cdot L^{-1} \approx 0.30\ mol\cdot L^{-1}$

8. 解：混合后未反应前：

$$c(Cu^{2+}) = 0.050\ mol\cdot L^{-1}$$
$$c(NH_3) = 3.0\ mol\cdot L^{-1}$$

达平衡时： $Cu^{2+} + 4NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$

平衡浓度 / $(mol\cdot L^{-1})$ x $3.0 - 4\times 0.050 + 4x$ $0.050 - x$

$$K_f^{\ominus} = \frac{\{c([Cu(NH_3)_4]^{2+})\}}{\{c(Cu^{2+})\}\{c(NH_3)\}^4} = \frac{0.050 - x}{x(2.8+4x)^4} = 2.09\times 10^{13}$$

$$\frac{0.050}{x(2.8)^4} = 2.1\times 10^{13},\quad x = 3.9\times 10^{-17}$$

$c([Cu(NH_3)_4]^{2+}) \approx 0.050\ mol\cdot L^{-1}$，$c(NH_3\cdot H_2O) \approx 2.8\ mol\cdot L^{-1}$

若在此溶液中加入 0.010 mol NaOH(s)，即：$c(OH^-) = 0.50\ mol\cdot L^{-1}$

$J = 3.9\times 10^{-17}\times (0.50)^2 = 9.8\times 10^{-18} > K_{sp}^{\ominus}(Cu(OH)_2)$

故有 $Cu(OH)_2$ 沉淀生成。

9. 解：设 1.0 L 6.0 $mol\cdot L^{-1}$ $NH_3\cdot H_2O$ 溶解 x mol AgI，则 $c([Ag(NH_3)_2]^+) = x\ mol\cdot L^{-1}$（实际上应略小于 $x\ mol\cdot L^{-1}$）$c(I^-) = x\ mol\cdot L^{-1}$

$$AgI(s) + 2NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + I^- + 2H_2O$$

平衡浓度 / $(mol\cdot L^{-1})$ $6.0 - 2x$ x x

$$K^{\ominus} = \frac{\{c([Ag(NH_3)_2]^+)\}\{c(I^-)\}}{\{c(NH_3\cdot H_2O)\}^2}\times\frac{\{c(Ag^+)\}}{\{c(Ag^+)\}}$$

$$= K_f^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+)\cdot K_{sp}^{\ominus}(AgI) = 9.54\times 10^{-10}$$

$$\frac{x^2}{(6.0-2x)^2}=9.54\times10^{-10}$$

$$x=1.9\times10^{-4}$$

同上方法: $AgI(s) + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + I^-$

平衡浓度 / (mol · L^{-1})　　$1.0-2y$　　y　　y

$$K^\ominus = K_f^\ominus([Ag(CN)_2]^-)\cdot K_{sp}^\ominus(AgI) = (1.26\times10^{21})\times(8.52\times10^{-17}) = 1.07\times10^5$$

$$y = 0.49$$

可见 KCN 可溶解较多的 AgI。

10. 解：设 1.0 L 1.0 mol·L^{-1} 氨水可溶解 x mol AgBr，并设溶解达平衡时 $c([Ag(NH_3)_2]^+)$ = x mol·L^{-1}（严格讲应略小于 x mol·L^{-1}）$c(Br^-)$ = x mol·L^{-1}

$$AgBr(s) + 2NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + 2H_2O$$

平衡浓度 / (mol·L^{-1})　　$6.0-2x$　　x　　x

$$K^\ominus = K_f^\ominus([Ag(NH_3)_2]^+)\cdot K_{sp}^\ominus(AgBr) = 5.99\times10^{-6}$$

$$\frac{x^2}{(1.0-2x)^2}=5.99\times10^{-6} \qquad x=2.4\times10^{-3}$$

故 1.0 L 1.0 mol·L^{-1} $NH_3\cdot H_2O$ 可溶解 1.9×10^{-4} mol AgBr。

则 100mL 1.0 mol·L^{-1} $NH_3\cdot H_2O$ 只能溶解 AgBr 的克数为

2.4×10^{-3} mol·L^{-1} × 0.10 L × 187.77 g·mol^{-1} = 0.045 g ＜ 0.10 g

即 0.10 g AgBr 不能完全溶解于 100mL 1.00 mol·L^{-1} 的氨水中。

11. 解：$c(NH_3\cdot H_2O)$ = 9.98 mol·L^{-1}

混合冲稀后：$c(NH_3\cdot H_2O) = 9.98\ mol\cdot L^{-1}\times\dfrac{30mL}{100mL} = 2.99\ mol\cdot L^{-1}$

$$c(Ag^+) = 0.100\ mol\cdot L^{-1}\times\frac{50.0mL}{100mL} = 0.0500\ mol\cdot L^{-1}$$

（1）　$Ag^+ + 2NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$

平衡浓度 / (mol·L^{-1})　　x　　$2.99-0.100+2x$　　$0.0500-x$

$K_f^\ominus$ 较大，故可近似计算

$$K_f^\ominus = \frac{0.0500mol\cdot L^{-1}}{(2.89mol\cdot L^{-1})^2(x\,mol\cdot L^{-1})} = 1.12\times10^7, \qquad x=5.35\times10^{-10}$$

即　$c(Ag^+) = 5.35\times10^{-10}$ mol·L^{-1}

$c([Ag(NH_3)_2]^+)$ = 0.0500 mol·L^{-1}，$c(NH_3\cdot H_2O)$ = 2.89 mol·L^{-1}

（2）加入 0.0745 g KCl(s)：$c(Cl^-)$ = 0.0100 mol·L^{-1}

$J = 5.35\times10^{-10}\times0.0100 = 5.35\times10^{-12} < K_{sp}^{\ominus}(AgCl)=1.77\times10^{-10}$

故无 AgCl 沉淀形成。

欲阻止 AgCl 沉淀形成，

$$c(Ag^+) \leqslant \frac{K_{sp}^{\ominus}(AgCl)}{c(Cl^-)/c^{\ominus}}c^{\ominus} = 1.77\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$c(NH_3\cdot H_2O) \geqslant \sqrt{\frac{0.0500}{1.77\times10^{-8}\times1.12\times10^{7}}}c^{\ominus} = 0.502\ mol\cdot L^{-1}$$

（3）$c(Br^-) = 0.120\ g \div 119.00\ g\cdot mol^{-1} \div 0.1\ L = 0.0101\ mol\cdot L^{-1}$

$J = 5.40\times10^{-12} > K_{sp}^{\ominus}(AgBr) = 5.35\times10^{-13}$

故有 AgBr 沉淀形成。

欲阻止 AgBr 沉淀形成，

$$c(NH_3\cdot H_2O) \geqslant \sqrt{\frac{0.0500}{5.30\times10^{-11}\times1.12\times10^{7}}}c^{\ominus} = 9.18\ mol\cdot L^{-1}$$

由(2)、(3)计算结果看出，AgCl 能溶于稀 $NH_3\cdot H_2O$，而 AgBr 须用浓 $NH_3\cdot H_2O$ 溶解。

12. 解：（1）$[HgCl_4]^{2-} + 4I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-} + 4Cl^-$

$$K^{\ominus} = \frac{K_f^{\ominus}([HgI_4]^{2-})}{K_f^{\ominus}([HgCl_4]^{2-})} = 5.78\times10^{14}$$

$K^{\ominus}$ 很大，故反应向右进行。

（2）$[Cu(CN)_2]^- + 2NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ + 2CN^- + 2H_2O$

$$K^{\ominus} = \frac{K_f^{\ominus}([Cu(NH_3)_2]^+)}{K_f^{\ominus}([Cu(CN)_2]^-)} = 7.24\times10^{-14}$$

（3）$[Fe(NCS)_2]^+ + 6F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-} + 2SCN^-$

$$K^{\ominus} = \frac{K_f^{\ominus}([FeF_6]^{3-})}{K_f^{\ominus}([Fe(NCS)_2]^+)} = 8.91\times10^{10}$$

$K^{\ominus}$ 很大，故该反应向右进行。

*13. 解：（1）$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Ni + 4CN^-$

对于电极反应：$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$

$$E(Ni^{2+}/Ni) = E^{\ominus}(Ni^{2+}/Ni) + (0.0592\ V/2)\lg\{c(Ni^{2+})/c^{\ominus}\}$$

$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$

则 $c(Ni^{2+}) = c^{\ominus}/K_f^{\ominus}([Ni(CN)_4]^{2-}) = 5.03\times10^{32}\ mol\cdot L^{-1}$

因此 $E^{\ominus}([Ni(CN)_4]^{2-}/Ni) = E(Ni^{2+}/Ni)$

$$= E^{\ominus}(Ni^{2+}/Ni) + \frac{0.0592\ V}{2}\lg\frac{1}{K_f^{\ominus}([HgI_4]^{2-})} = -0.0295\ V$$

*14. 解：对于电极反应：$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592\ V}{2}\lg\{c(Cu^{2+})\}$$

其中 Cu^{2+} 浓度可由下列平衡式求得：

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

则 $c(Cu^{2+}) = c^{\ominus} / K_f^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 4.8\times10^{-14}\ mol\cdot L^{-1}$

$E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = E(Cu^{2+}/Cu)$

$$= E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592\ V}{2}\lg\{c(Cu^{2+})\} = -0.054\ V$$

在 $c(NH_3\cdot H_2O) = 1.0\ mol\cdot L^{-1}$ 的溶液中：

$$NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

平衡浓度 / $(mol\cdot L^{-1})$　　$1.0 - x$　　x　　x

$$K^{\ominus}(NH_3\cdot H_2O) = \frac{x^2}{1.0 - x} = 1.8\times10^{-5}$$

$x = 4.2\times10^{-3}$　　即 $c(OH^-) = 4.2\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$

对于电极反应：　$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

$$E(O_2/OH^-) = E^{\ominus}(O_2/OH^-) + \frac{0.0592\ V}{4}\times\lg\frac{p(O_2)/p^{\ominus}}{\{c(OH^-)\}^4}$$

$$= 0.542\ V$$

$E(O_2/OH^-) >> E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu)$。

*15. 解：由电极反应：$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ 可以写出：

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

可导出：

$$E^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+/Ag) = E^{\ominus}(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V\times\lg\frac{1}{K_f^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+)}$$

$$E^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-/Ag) = E^{\ominus}(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V\times\lg\frac{1}{K_f^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-)}$$

因 $K_f^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+) << K_f^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-)$

故 $E^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+/Ag) > E^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-/Ag)$

*16. 解：$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-})$

则 $E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592\ V \times \lg \dfrac{c(Fe^{3+})/c^{\theta}}{c(Fe^{2+})/c^{\theta}}$

$= E^{\ominus}([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) + 0.0592\ V \times \lg \dfrac{c([Fe(CN)_6^{3-}])/c^{\theta}}{c([Fe(CN)_6^{4-}])/c^{\theta}}$

$E^{\ominus}[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) = 0.361V$,得 $K_f^{\ominus}([Fe(CN)_6]^{3-}) = 8.4\times10^{41}$

*17. 解: 由题意知: $E_1 = E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) - E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = 0.7083\ V$

$E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = 0.340V$, $E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = -0.7626\ V$

$E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = -0.0543\ V$

而 $E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \dfrac{0.0592\ V}{2}\times \lg\{c(Cu^{2+})/c^{\ominus}\} -0.0543\ V$

$= 0.340V + \dfrac{0.0592\ V}{2}\times \lg\{c(Cu^{2+})/c^{\ominus}\}$,得: $c(Cu^{2+}) = 4.78\times10^{-14}\ mol\cdot L^{-1}$。

由题意知: $Cu^{2+} + 4NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$

$K_f^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = \dfrac{c([Cu(NH_3)_4]^{2+})/c^{\theta}}{\left\{\dfrac{c(NH_3\cdot H_2O)}{c^{\theta}}\right\}^4 \{c(Cu^{2+})/c^{\theta}\}} = \dfrac{c^{\theta}}{c(Cu^{2+})} = 2.09\times10^{13}$

(2) 向左半电池中加入 Na_2S,达平衡时:

$C(Zn^{2+}) = \dfrac{K_{sp}^{\ominus}(ZnS)}{c(S^{2-})/c^{\ominus}}c^{\ominus} = 1.6\times10^{-24}\ mol\cdot L^{-1}$

$ZnS + 2e^- \rightleftharpoons Zn + S^{2-}$

$E^{\ominus}(ZnS/Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + \dfrac{0.0592\ V}{2}\lg\{c(Zn^{2+})/c^{\ominus}\} = -1.4670\ V$

故 $E_2 = E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) - E^{\ominus}(ZnS/Zn) = 1.4127V$

(3)(−)Zn,ZnS(S)| S^{2-}(1.00 $mol\cdot L^{-1}$)|| $NH_3\cdot H_2O$(1.00 $mol\cdot L^{-1}$),$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$(1.00 $mol\cdot L^{-1}$)| Cu(+)

(4)电极反应: (−) $Zn + S^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons ZnS(S)$

(+) $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu + 4NH_3$

电池反应: $Zn + [Cu(NH_3)_4]^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS\downarrow + Cu + 4NH_3$

(5) $\lg K^{\ominus} = \dfrac{2\times[-0.0543V-(-1.4670V)]}{0.0592V} = 47.73$

故 $E^{\ominus} \approx -272.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

第 9 章 元素概论 习题参考答案

1. 解：（1）$2Na + 2H_2O$（冷）$\rightarrow$ $2NaOH + H_2\uparrow$

（2）$Mg + 2H_2O \xrightarrow{\triangle} Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$

（3）$3Fe + 4H_2O$（g）$\rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$

（4）$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$

（5）$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2\,[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$

2. 解：宜选用焦炭为还原剂

3. 解：（1）$SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3HCl$

(2) $2Na + H_2 \xrightarrow{\triangle} 2NaH$

(3) $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3\,H_2O$

（4）$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$

（5）$TiCl_4 + 4NaH \rightarrow Ti + 4NaCl + 2H_2\uparrow$

（6）$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{\text{乙醚}} Li[AlH_4] + 3LiCl$

（7）$2XeF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Xe\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$

（8）$XeF_2 + H_2O \rightarrow Xe\uparrow + 2HF + O_2\uparrow$

（9）$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF$

（10）$Xe + PtF_6 \rightarrow Xe^+[PtF_6]^-$

4. 解：$\Delta_f H_m^\ominus(XeF_4, g) = -214.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

5. 解：质量为 360g。

第 10 章 碱金属和碱土金属元素 习题参考答案

1. 解：（1）$2Na(s) + (x+y)NH_3 \rightarrow 2Na^+(NH_3)_x + e^-(NH_3)_y$

（2）$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + 2H_2O_2$; $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2\uparrow$

（3）$2KO_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + 2H_2O_2 + O_2\uparrow$; $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2\uparrow$

（4）$2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + + O_2\uparrow$

（5）$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3\ O_2\uparrow$

（6）$Be(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Be(OH)_4]^-$

（7）$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2NH_3\cdot H_2O$; $2NH_3\cdot H_2O \rightarrow 2NH_3\uparrow + 2H_2O$

（8）$BaO_2 + H_2SO_4(稀) \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_2O_2$; $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2\uparrow$

2. 解：（1）Na:

$$2NaCl(s) \xrightarrow{电解} 2Na + Cl_2\uparrow$$

（2）Na_2O_2:

$$2NaCl(s) \xrightarrow{电解} 2Na + Cl_2\uparrow$$

$$2Na + O_2 \xrightarrow[(\quad CO_2 \quad)]{300\sim400} Na_2O_2$$

（3）NaOH:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

（4）Na_2CO_3:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

$$C + O_2 \xrightarrow{燃烧} CO_2\uparrow$$

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

3. 解：（1）该混合物中不含 $CaCO_3$，且 $MgSO_4$、$BaCl_2$ 不会同时存在；

（2）该混合物中含有 KCl;

（3）该混合物中含有 $MgSO_4$。

故混合物中只有 KCl、$MgSO_4$。

4. 解：鉴别上述各组物质有不同方法，现仅举一例供参考：

（1）

物质	试剂	现象
Na_2CO_3	稀 HCl	有气体放出
$NaHCO_3$		有气体放出
NaOH		无明显现象

物质	试剂	现象
Na_2CO_3	pH 试纸	碱性强
$NaHCO_3$		碱性弱

（2）

物质	试剂	现象
$CaSO_4$	稀 HCl	无现象
$CaCO_3$		有气体放出

（3）

物质	试剂	现象
Na_2SO_4	稀 NaOH	无现象
$MgSO_4$		有沉淀析出

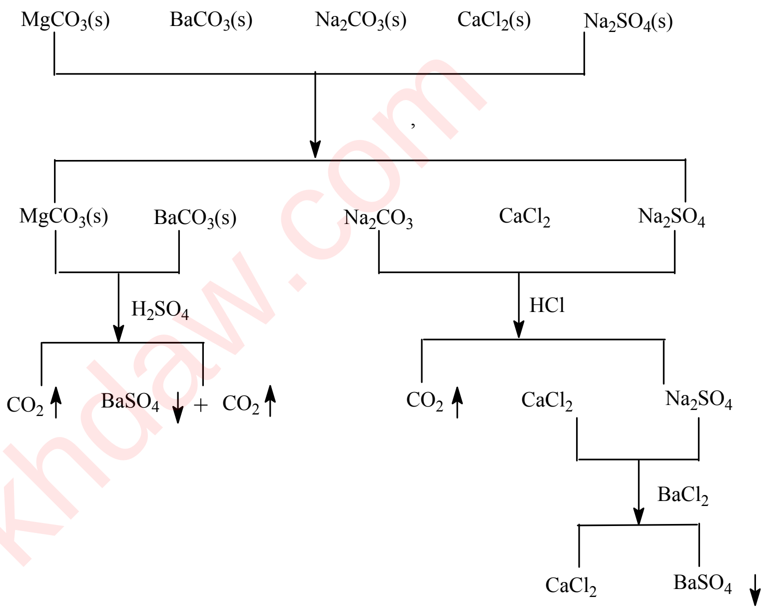
（4）

物质	试剂	现象
$Al(OH)_3$	稀 HCl	沉淀溶解
$Mg(NO_3)_2$		沉淀溶解
$MgCO_3$		有气体放出

物质	试剂	现象
$Al(OH)_3$	NaOH 溶液	沉淀溶解
$Mg(OH)_2$		沉淀不溶解

5. 解：加入适量 $BaCl_2$、Na_2CO_3 和 NaOH，分别生成 $BaSO_4$、$CaCO_3$、$Mg(OH)_2$ 、$BaCO_3$ 沉淀（方程式略）。

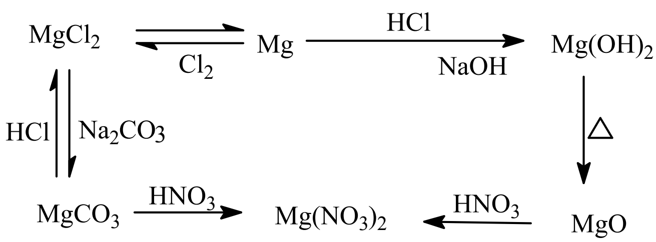
6. 解：



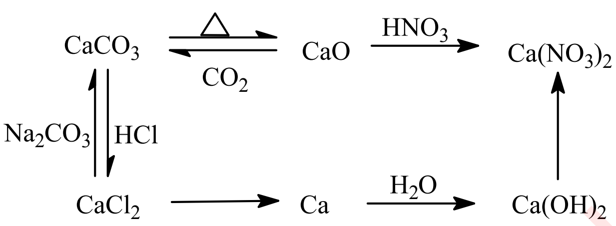
7. 解：（1）根据“此固体溶于水后可得无色溶液和白色沉淀”，可判断混合物中不含有 $CuSO_4$，而白色沉淀可能是 $MgCO_3$、$BaSO_4$、Ag_2SO_4;

8. 解：（1）首先析出 $BaCrO_4$ 沉淀（2）当 $SrCrO_4$ 刚析出时，c（Ba^{2+}）$=5.3\times10^{-7}<10^{-5}$ $mol\cdot L^{-1}$. 沉淀已完全，因此可分离。

9. 解：（1）



（2）



10. 解：1.06×10^{-3} m^3 H_2

第 11 章 卤素和氧族元素 习题参考答案

1. 解：(1) $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + 2H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

(2) $2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$;

$3Br_2 + 3CO_3^{2-} \longrightarrow 5Br^- + BrO_3^- + 3CO_2\uparrow$;

$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$

2. 解：(1) $2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$

(2) $6Ca(OH)_2$(热) $+ 6Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 2H_2O$

(3) $I_2 + 2HClO_3 \longrightarrow Cl_2 + 2HIO_3$

(4) $4KClO_3 \xrightarrow{\triangle} 3KClO_4 + KCl$

3. 解：（1）以食盐为基本原料制备 Cl_2、NaOH、NaClO、$Ca(ClO)_2$、$KClO_3$、$HClO_4$;

$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

$Cl_2 + 2NaOH$(冷) $\longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O$

$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2$(冷) $\longrightarrow Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$

$3Cl_2 + 6KOH$(热) $\longrightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$

$4KClO_3 \xrightarrow{\triangle} 3KClO_4 + KCl$

$KClO_4 + H_2SO_4$(浓) $\xrightarrow{减压蒸馏} KHSO_4 + HClO_4$

（2）以萤石(CaF_2)为基本原料制备 F_2。

$CaF_2 + H_2SO_4$(浓) $\xrightarrow{\triangle} CaSO_4 + 2HF\uparrow$

$KOH + 2HF \longrightarrow KHF_2 + H_2O$

$2KHF_2 \xrightarrow{电解} 2KF + H_2\uparrow + F_2\uparrow$

(3) $2KI + Cl_2 \longrightarrow I_2 + KCl$

$3I_2 + 6KOH \longrightarrow KIO_3 + 5KI + 3H_2O$

4. 解：（1）$Cl_2 + 2KOH$(冷) $\longrightarrow KClO + KCl + H_2O$

（2）$3Cl_2 + 6KOH$(热) $\longrightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$

（3）$KClO_3 + 6HCl \longrightarrow KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$

（4）$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow$

（5）$I_2 + 5H_2O_2 \longrightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$

（6）$KClO_3 + 6KI + 3H_2SO_4 \longrightarrow KCl + 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

5. 解:(1)$FeCl_3$ 与 Br_2 水能共存。因 $E^{\ominus}(BrO_3^-/Br_2) = 1.5V > E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V$, 所以 $FeCl_3$ 和 Br_2 不会发生氧化还原反应，也不发生其它反应，故能共存。

（2）$FeCl_3$ 与 KI 溶液不能共存。因 $E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V > E^{\ominus}(I_2/I^-) = 0.5355V$, 故发生反应：$2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$

（3）NaBr 与 $NaBrO_3$ 在酸性溶液中不能共存。因 $E^{\ominus}(BrO_3^-/Br_2) = 1.5V > E^{\ominus}(Br_2/Br^-) = 1.065V$,
故发生反应：$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$

（4）KI 与 KIO_3 在酸性溶液中不能共存。因 $E^{\ominus}(IO_3^-/I_2) = 1.195V > E^{\ominus}(I_2/I^-) = 0.5355V$, 故发生反应：$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$

6. 解：(4)式=(1)+(2)-2 × (3)，$K^{\ominus} = 9 \times 10^{15}$

7. 解：$\Delta_r H_m^{\ominus} = 202.4\ kJ \cdot mol^{-1}$，压力升高，平衡左移，$K^{\ominus}$ 不变；温度升高，平衡右移，$K^{\ominus}$ 变大

8. 解：因为 $E^{\ominus}$(右) > $E^{\ominus}$(左)，所以能向右移动，$\lg K^{\ominus} = 25.2$，$K^{\ominus} = 1.6 \times 10^{25}$

9. 解：(1)混合物中含 5.82g KI; (2) 混合物中含 1.35 g $CaCl_2$;混合物中含 2.26 g NaCl

10. 解：$\Delta_r H_m^{\ominus} = -187.8\ kJ \cdot mol^{-1}$

11. 解：A 为 SO_2 水溶液。有关反应式如下:

（1）$SO_2 + H_2O + 2OH^- \longrightarrow SO_3^{2-} + 2H_2O$

（2）$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$

（3）$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$

12. 解：A 为 $Na_2S_2O_3$；B 为 SO_2；C 为 S；D 为 $BaSO_4$。有关反应式如下:

$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$
(A)　　　　(B)　(C)

$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 10H^+$

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$
(D)

13. 解：A 为易溶碘化物(如 KI)；B 为浓 H_2SO_4；C 为 I_2；D 为 I_3^-；E 为 $S_2O_3^{2-}$；F 为 Cl_2。有关反应式如下:

$8KI + 9H_2SO_4(浓) \longrightarrow 4I_2 + 8KHSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$
(A)　(B)　(C)

$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$
(D)

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

(E)

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O \longrightarrow 10Cl^- + 2IO_3^- + 12H^+$$

(F)

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$$

黄色

$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 10H^+$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$$

白色

14. 解：可用稀 HCl 加以鉴别。五种固体各取少许分装于试管中，并加水配成溶液，再分别滴入 HCl。其中：

有臭气放出，该气体使湿润的 $Pb(OAc)_2$ 试纸变黑者为 Na_2S；

有同上臭气放出且有黄色沉淀生成者为 Na_2S_2；

有使品红试纸褪色的气体产生者为 Na_2SO_3；

有使品红试纸褪色的气体产生且有黄色沉淀生成者为 $Na_2S_2O_3$；

无明显现象者为 Na_2SO_4。

15. 解：1）$H_2O_2 \xrightarrow{\triangle} 2H_2O + O_2\uparrow$

（2）$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$

（3）$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

（4）$H_2S + 2Fe^{3+} \longrightarrow S\downarrow + 2Fe^{2+} + 2H^+$

（5）$2S_2O_3^- + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

（6）$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 10H^+$

（7）$H_2SO_3 + 2H_2S \longrightarrow 3S\downarrow + 3H_2O$

（8）$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \xrightarrow{\triangle} Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$

（9）$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$

（10）$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$

16. 解：选用 $(NH_4)_2S_2O_8$ 最合理。反应式如下：

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

$$2FeSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O \longrightarrow 2NH_4Fe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$$

可见选用 $(NH_4)_2S_2O_8$ 作氧化剂，既可将 $FeSO_4$ 氧化为 $Fe_2(SO_4)_3$，又不引进其它杂质，而且 $(NH_4)_2S_2O_8$ 被还原为 $(NH_4)_2SO_4$，这正是制取 $NH_4Fe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ 需要的物质，不必另外再加 $(NH_4)_2SO_4$。

第 12 章 氮族、碳族和硼族元素 习题参考答案

1. （1）解:

$$NH_4Cl \xrightarrow{\triangle} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} NH_3\uparrow + NH_4HSO_4$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\triangle} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

（2）解:

$$2KNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$2AgNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

2. 解: (1) $5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

$3NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3NO_3^- + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

(2) $2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow 2NO\uparrow + I_2 + 2H_2O$

(3) $HNO_2 + NH_3 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

3. 解:（1）

NH_4Cl、$(NH_4)_2SO_4$ $\xrightarrow{BaCl_2}$
- NH_4Cl：无现象
- $(NH_4)_2SO_4$：产生白色沉淀 ($BaSO_4$)

（2）

KNO_2、KNO_3 $\xrightarrow{H_2SO_4}$
- KNO_2：产生蓝色溶液 (N_2O_3)、红棕色气体 (NO_2)
- KNO_3：无现象

（3）

$AsCl_3$、$SbCl_3$、$BiCl_3$ $\xrightarrow{H_2S}$
- $AsCl_3$：产生黄色沉淀（As_2S_3）
- $SbCl_3$：产生橙红色沉淀（Sb_2S_3）
- $BiCl_3$：产生黑色沉淀（Bi_2S_3）

4. 解:（1）$S + 2HNO_3$(浓) $\longrightarrow H_2SO_4 + 2NO\uparrow$

（2）$4Zn + 10HNO_3$(很稀) $\longrightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

（3）$3CuS + 8HNO_3 \xrightarrow{\triangle} 3Cu(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$

（4）$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$

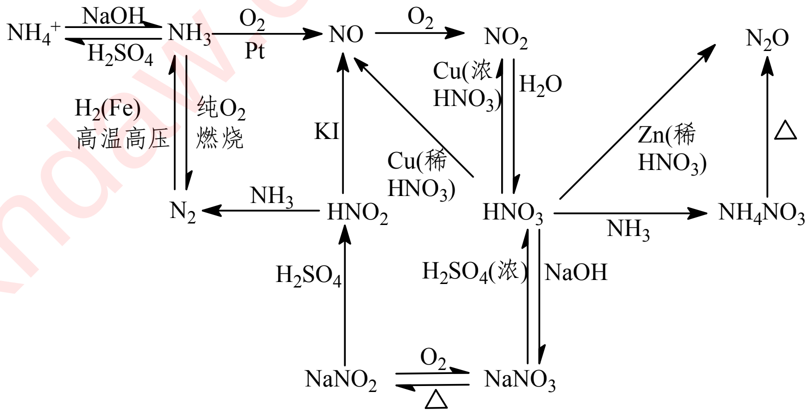
（5）$2AsO_3^{3-} + 3H_2S + 6H^+ \longrightarrow As_2S_3\downarrow + 6H_2O$

（6）$AsO_4^{3-} + 2I^- + 5H^+ \longrightarrow H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$

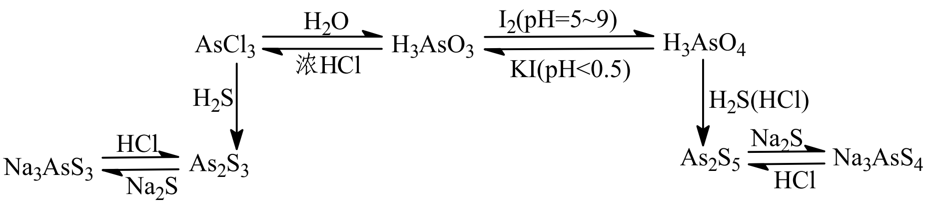
（7）$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$

（8）$Sb_2S_3 + 3S^{2-} \longrightarrow 2SbS_3^{3-}$

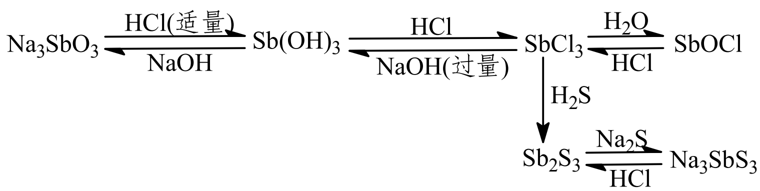
5. 解:（1）



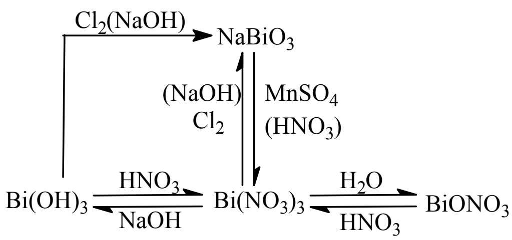
（2）



（3）



（4）



6. 解：A 是 $AsCl_3$，B 是 AgCl，C 是$[Ag(NH_3)_2]Cl$，D 是 As_2S_3，E 是$(NH_4)_3AsS_4$，F

是 As_2S_5，G 是 H_2S。有关反应式如下：

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \underset{\text{白色}}{AgCl\downarrow}$$

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

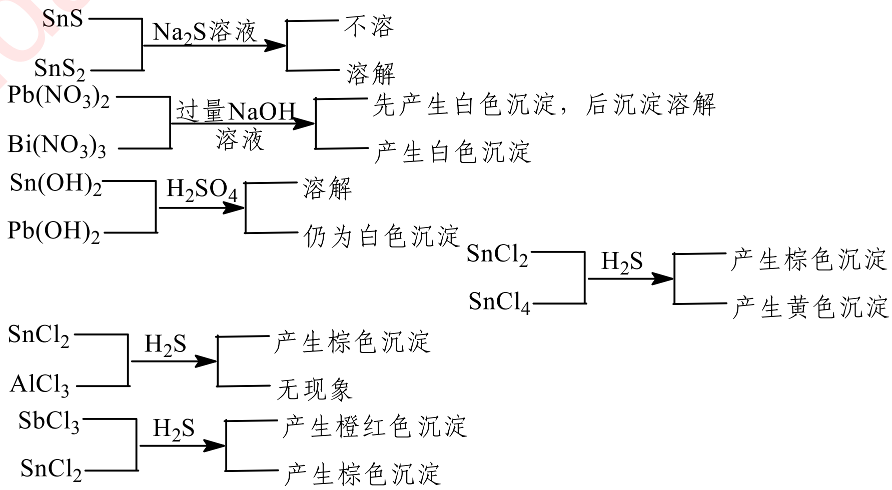
$$2AsCl_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3\downarrow + 6HCl$$

$$As_2S_3 + 6OH^- \longrightarrow AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} + 3H_2O$$

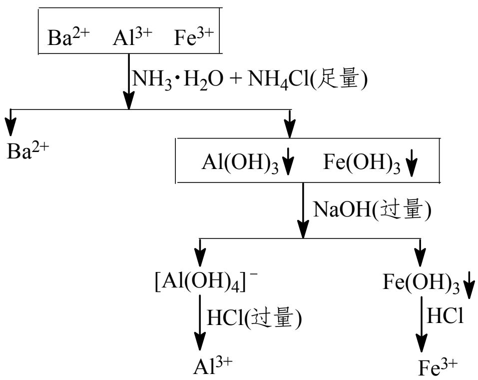
$$As_2S_3 + 3S_2^{2-} \longrightarrow 2AsS_4^{3-} + S\downarrow$$

$$2AsS_4^{3-} + 6H^+ \longrightarrow As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

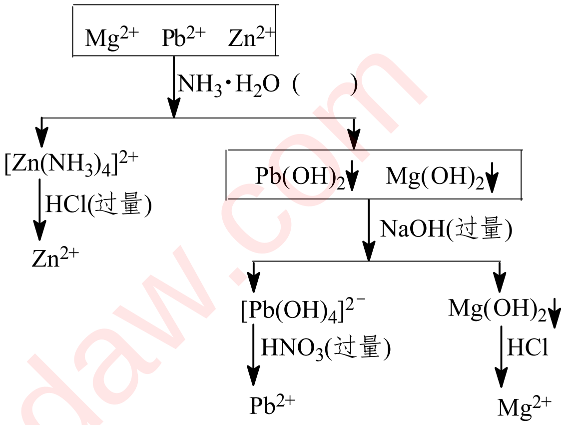
7. 解：（1）（2）（3）（4）（5）（6）



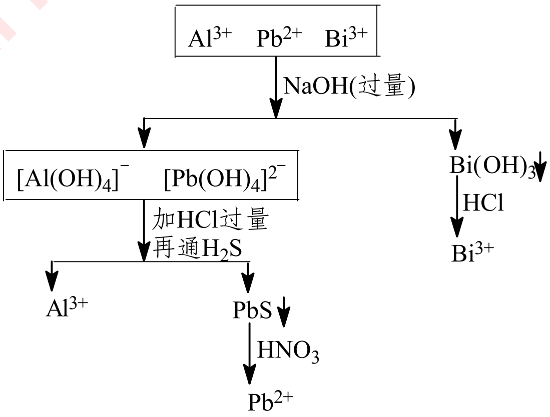
8. 解：（1）



（2）



（3）



9. 解：A 是 $SnCl_2$(固体)，B 是 Sn(OH)Cl，C 是 $SnCl_2$(aq)，D 是 AgCl，E 是$[Ag(NH_3)_2]Cl$，F 是 SnS，G 是$(NH_4)_2SnS_3$，H 是 SnS_2，I 是 Hg_2Cl_2，J 是 Hg。有关反应式如下：

$$SnCl_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{白色}}{Sn(OH)Cl\downarrow} + HCl$$

$$Sn(OH)Cl + HCl(\text{浓}) \longrightarrow SnCl_2 + H_2O$$

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$$

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HCl \longrightarrow \underset{\text{白色}}{AgCl\downarrow} + 2NH_4Cl$$

$$Sn^{2+} + H_2S \longrightarrow \underset{\text{棕色}}{SnS\downarrow} + 2H^+$$

$$SnS + S_2^{2-} \longrightarrow SnS_3^{2-}$$

$$SnS_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow \underset{\text{黄色}}{SnS_2\downarrow} + H_2S\uparrow$$

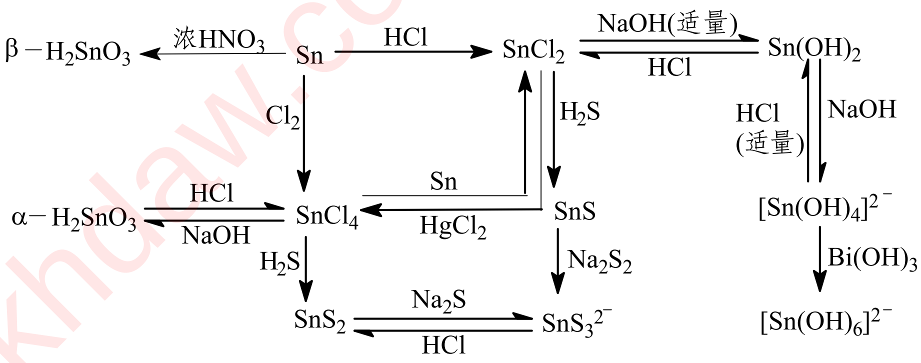
$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$$

白色

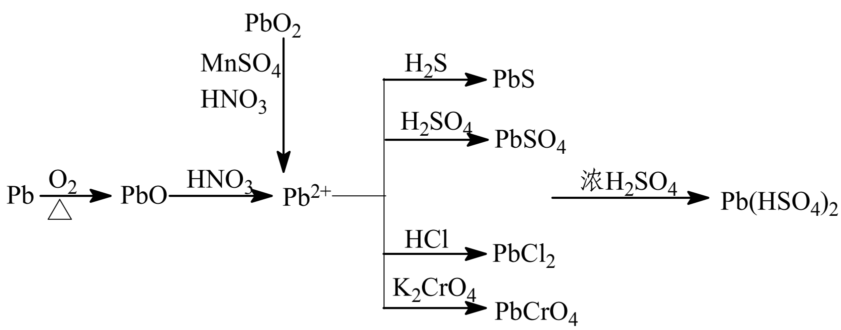
$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$$

黑色

10. 解：（1）



（2）



11. 解：（1）$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{熔融} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$

（2）$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow + Na_2CO_3$

（3）$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$

（4）$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2\uparrow$

12. 解：（1）Sn^{2+}和 Fe^{2+}能共存。

（2）Sn^{2+}和 Fe^{3+}不能共存，其反应为：

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

（3）Pb^{2+}和 Fe^{3+}能共存。

（4）SiO_3^{2-}和 NH_4^+不能共存，其反应为：

$$SiO_3^{2-} + 2NH_4^+ + 2H_2O \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NH_3\cdot H_2O$$

$$\quad \quad \longrightarrow 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

（5）Pb^{2+}和$[Pb(OH)_4]^{2-}$不能共存，其反应为：

$$Pb^{2+} + [Pb(OH)_4]^{2-} \longrightarrow 2Pb(OH)_2\downarrow$$

（6）$[PbCl_4]^{2-}$和$[SnCl_6]^{2-}$能共存。

13. 解：该金属是 Sn。

14. 解：X 为 Pb_3O_4，A 为 PbO_2，B 为 $PbCrO_4$，C 为 Cl_2。

15. 解：A 是 $PbCO_3$（或是 $Pb_2(OH)_2CO_3$），B 是 PbO，C 是 CO_2，D 是 $Pb(NO_3)_2$，E 是 $PbCl_2$，F 是 PbS，G 是 HCl，H 是 S，I 是 NO。

16. 解：(1) $PbO_2 + 6H^+ + H_2O_2 \longrightarrow Pb^{2+} + O_2\uparrow + 2H_2O$

(2) $Pb_3O_4 + 4HNO_3 \longrightarrow PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$

（3）$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5PbSO_4\downarrow + 2H_2O$

（4）$3[Sn(OH)_4]^{2-} + 2Bi(OH)_3 \longrightarrow 3[Sn(OH)_6]^{2-} 2Bi\downarrow$

（5）$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$

$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$

（6）$PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4\downarrow + 4H_2O$

（7）$[Sn(OH)_4]^{2-} + 4H^+$(足量) $\longrightarrow Sn^{2+} + 4H_2O$

（8）$SnS + S_2^{2-} \longrightarrow 2SnS_3^{2-}$

17. 解：$Na_2B_4O_7 + NiO \longrightarrow Ni(BO_2)\cdot 2NaBO_2$

$Na_2B_4O_7 + CuO \longrightarrow Cu(BO_2)\cdot 2NaBO_2$

18. 解：将明矾 $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ 溶于水，加入适量 NaOH，控制 pH 在 3.4 ~ 4.7 之间：

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

过滤并洗涤沉淀即得 $Al(OH)_3$。

将上述滤液蒸发浓缩可得 K_2SO_4。

在上述制得的 $Al(OH)_3$ 中加入浓 KOH 溶液：

$$Al(OH)_3 + KOH(浓) \longrightarrow K[Al(OH)_4]$$

$$K[Al(OH)_4] \xrightarrow{加热脱水} KAlO_2 + 2H_2O$$

19. 解：（1）$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

（2）$Al^{3+} + 4OH^-$(过量) $\longrightarrow [Al(OH)_4]^-$

（3）$Al^{3+} + 3NH_3\cdot H_2O$(过量) $\longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

（4）$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$

第 13 章 过渡元素 习题参考答案

1. 解：(1) $TiO_2 + H_2SO_4(浓) \xrightarrow{\Delta} TiOSO_4 + H_2O$

(2) $TiCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2TiO_3\downarrow + 4HCl\uparrow$

(3) $VO_4^{3-} + 4H^+(过量) \rightarrow VO_2^+ + 2H_2O$

(4) $2VO_2^+ + SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2VO^+ + SO_4^{2-} + H_2O$

(5) $5VO^{2+} + MnO_4^- + H_2O \rightarrow 5VO_2^+ + Mn^{2+} + 2H^+$

(6) $V_2O_5 + 6H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2VO^{2+} + Cl_2\uparrow + 3H_2O$

(浓 HCl)

(7) $V_2O_5 + 6OH^- \xrightarrow{冷} 2VO_4^{3-} + 3H_2O$

$V_2O_5 + 2OH^- \xrightarrow{热} 2VO_3^- + H_2O$

2. 解：最终产物分别为 VO^{2+}、V^{3+} 、V^{2+}

3. 解：(1) $2[Cr(OH)_4]^- + 3Br_2 + 8OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 8H_2O$

(浓 HCl)

(2) $Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3S\downarrow + 7H_2O$

(3) $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

(4) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$

(浓 HCl)

(5) $Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

(6) $2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

4. 解：

加入试剂	$NaNO_2$	H_2O_2	$FeSO_4$	NaOH	$Ba(NO_3)_2$
现　象	橙红→蓝紫色	橙红→蓝紫色 有气泡生成	橙红→绿色	橙红→黄色	黄色沉淀
主要产物	Cr^{3+}、NO_3^-	Cr^{3+}、O_2	Cr^{3+}、Fe^{3+}	CrO_4^{2-}	$BaCrO_4\downarrow$

5. 解：$K_f^\ominus([Fe(bipy)_3]^{2+}) = 4.32\times10^{18}$；即 $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ 更稳定

6. 解：A 是 K_2MnO_4

(1) $3MnO_4^{2-} + 2CO_2 \rightarrow MnO_2\downarrow + 2MnO_4^- + 2CO_3^{2-}$

(A)　　(B)　　(C)

$MnO_2 + 4HCl(浓) \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

(B)　　(D)

(2) $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$

(C)　　(B)

$Cl_2 + 2MnO_4^{2-} \rightarrow 2MnO_4^- + 2Cl^-$
(D)　(A)　(C)

7. 解:

(1) $2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$
(浓 HCl)

(2) $2MnO_4^- + 3NO_2^- + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3NO_3^- + 2OH^-$

(3) $2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$

(4) $2MnO_4^- + NO_2^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + NO_3^- + H_2O$

(5) $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

8. 解：此棕黑色粉末为 MnO_2。有关反应式:

$2MnO_2 + 2H_2SO_4$ (浓) $\xrightarrow{\Delta} 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$
棕黑色

$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ + 5SO_4^{2-} \xrightarrow{\Delta} 5PbSO_4\downarrow + 2MnO_4^- + 2H_2O$

$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

9. 解：由题意知：$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$　　$E^{\ominus} = 1.5V$

$[Mn(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Mn(CN)_6]^{4-}$　　$E^{\ominus} = -0.24V$

$Mn^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Mn(CN)_6]^{3-}$

$$c(Mn^{3+}) = \frac{c([Mn(CN)_6]^{3-})}{K_f^{\ominus}([Mn(CN)_6]^{3-})\{c(CN^-)\}^6}$$

10. 解：(1) $12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + PO_4^{3-} + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3PO_4\cdot12MoO_3\cdot6H_2O + 6H_2O$

(2) $2MoO_4^{2-} + 3Zn + 16H^+ \rightarrow 2Mo^{3+} + 3Zn^{2+} + 8H_2O$

(3) $WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{\Delta} W + 3H_2O$

(4) $WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$

(5) $WO_4^{2-} + 2H^+ + xH_2O \rightarrow H_2WO_4\cdot xH_2O\downarrow$

(6) $MoO_3(s) + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2MoO_4$

11. 解：A 为 Co_2O_3。

(1) $Co_2O_3 + 6HCl$(浓)$\rightarrow 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$
(A)　(B)　(C)

$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$
(C)　在 CCl_4 层中呈紫红色

(2) $Co^{2+} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow$
(B)　粉红色

(3) $Co^{2+} + 6NH_3\cdot H_2O$(过量) $\rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$

(B) 土黄色

$4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$

红褐色

(4) $Co^{2+} + 4SCN^- \xrightarrow{\text{丙酮}} [Co(NCS)_4]^{2-}$

(B) 宝石蓝

12. 解：(1)$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H^+$

(2) $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$

(3) $Co^{2+} + 4SCN^- \xrightarrow{\text{丙酮}} [Co(NCS)_4]^{2-}$

(4) $Ni^{2+} + 6NH_3\cdot H_2O$(过量) $\rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$

(5) $4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$

(6) $2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2OH^- \rightarrow 2NiO(OH)\downarrow + 2Br^- + 2H_2O$

(7) $Co_2O_3 + 6H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Co^{2+} + Cl_2\uparrow + 3H_2O$

(8) $[Fe(NCS)_6]^{3-} + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-} + 6SCN^-$

13. 解：（1）分别用 Na_2S(过量),（NaOH，H_2O_2），HNO_3，NH_4Cl（S）;

（2）分别用 $NH_3\cdot H_2O$，HOAC,（NaOH，H_2O_2）;

（3）分别用($NH_3\cdot H_2O$(过量), NH_4Cl（S）),CrO_4^{2-},OH^-

14. 解：(1)$2Cu + \underbrace{O_2 + CO_2 + H_2O}_{\text{湿空气}} \rightarrow Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow$

(2) $Cu_2O + 2Cl^- + 2H^+ \rightarrow 2CuCl_2\downarrow + H_2O$

(3) $Cu_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu\downarrow + H_2O$

(4) $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$

(5) $2Cu^{2+} + 6CN^-$(过量) $\rightarrow 2[Cu(CN)_2]^- + (CN)_2\uparrow$

(6) $AgBr + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$

(7) $Zn^{2+} + 4NH_3\cdot H_2O$(过量) $\rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$

(8) $Hg^{2+} + 4I^-$ (过量) $\rightarrow [HgI_4]^{2-}$

(9) $Hg_2^{2+} + 4I^-$ (过量) $\rightarrow [HgI_4]^{2-} + Hg\downarrow$

(10) $Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$

(11) $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$

(12) $HgS + S^{2-} \rightarrow [HgS_2]^{2-}$

15. 解：简单工艺流程如下:

(1) 配制工业纯 $ZnCl_2$ 溶液，用稀 HCl 调节溶液 pH = 1~2，加入少量 Zn 粉，除去

重金属离子(Pb^{2+}、Cu^{2+}等)杂质。

(2) 过滤，除去重金属离子后的清液中加入少量 H_2O_2(3%)，将 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}。

(3) 用 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节溶液 pH = 4，通 $H_2O(g)$加热，使 Fe^{3+}沉淀完全，过滤除去 $Fe(OH)_3$。

(4) 滤液中加入饱和 NH_4HCO_3 溶液，调节溶液 pH = 8，生成白色沉淀。

(5) 过滤，将沉淀离心甩干，再用热水洗涤多次，直到用 $AgNO_3$ 试剂检查 Cl^-含量达标为止。

(6) 沉淀经干燥焙烧，即得产品 ZnO 试剂。

16. 解：(1) $Zn^{2+}+2OH^-$(适量) $\rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$

$Zn(OH)_2+2OH^-$(过量) $\rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

(2) $2Cu^{2+}+2NH_3\cdot H_2O+SO_4^{2-} \rightarrow 2Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow+2NH_4^+$

$Cu_2(OH)_2SO_4 +8NH_3\cdot H_2O$ (过量) $\rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} +2OH^-+SO_4^{2-}+ 8H_2O$

(3) $2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2\, Hg_2Cl_2\downarrow+ SnCl_4$;

$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg\downarrow+ SnCl_4$

(4) $HgCl_2 + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow+ 2Cl^-$

$HgI_2+ 2I^-$ (过量) $\rightarrow [HgI_4]^{2-}$

17. 解：因混合液中含有大量 F^-，它可与 Fe^{3+}配合，使 $c(Fe^{3+})$降低，导致 Fe^{3+}的氧化能力下降，所以加入 KI 溶液时，Cu^{2+}可氧化 I^-而生成白色 CuI 沉淀和单质 I_2。反应式如下：

$Fe^{3+} + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-}$

$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow+ I_2$

这可用电极电势值说明。

已知：$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\qquad E^\ominus = 0.771V$

$[FeF_6]^{3-}+ e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6F^-$

将两电极组成原电池，电动势为零($E = 0$)时，则：

$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E([FeF_6]^{3-}/Fe^{2+})$

$$E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592V \times \lg\frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

$$= E^\ominus([FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}) + 0.0592V\times \lg\frac{c([FeF_6]^{3-})}{\{c(Fe^{2+})\}\{c(F^-)\}^6}$$

$$E^{\ominus}([FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}) = E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592V \times \lg\frac{1}{K_f^{\ominus}([FeF_6]^{3-})}$$

$$= -0.076V << E^{\ominus}(I_2/I^-) = 0.536V$$

查表：$E^{\ominus}(Cu^{2+}/CuI) = 0.86V > E^{\ominus}(I_2/I^-)$

故有 Cu^{2+}氧化 I^-的反应发生，而无$[FeF_6]^{3-}$氧化 I^-的反应发生。

18. 解：A 为 $CuCl_2$，B 为 $Cu(OH)_2$，C 为 CuS，D 为 AgCl。

(1) $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$
(A) 浅蓝色沉淀 B

(2) $Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$
(B)

$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$
(B)

(3) $Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2H^+$
(A) 黑色沉淀 C

(4) $3CuS + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$

(5) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$
(A) 白色沉淀 D

(6) $AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$
(D)

19. 解：这无色溶液中含有 $Hg(NO_3)_2$。

(1) $2Hg^{2+} + NO_3^- + 4NH_3 + H_2O \rightarrow HgO\cdot NH_2HgNO_3\downarrow + 3NH_4^+$
白色

(2) $Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$
黄色

(3) $Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow$
橘红色

$HgI_2 + 2I^-$(过量) $\rightarrow [HgI_4]^{2-}$

(4) $Hg^{2+} + Hg \rightarrow Hg_2^{2+}$

$2Hg_2^{2+} + 4NH_3 + H_2O + NO_3^- \rightarrow HgO\cdot NH_2HgNO_3\downarrow + 2Hg\downarrow + 3NH_4^+$
白色 黑色

20. 解：A 为 $HgCl_2$、B 为 HgO、C 为 HgS、D 为$[HgS_2]^{2-}$、E 为 AgCl、F 为$[Ag(NH_3)_2]^+$、G 为 Hg_2Cl_2、H 为 Hg。

21. 解：(1)加过量 NaOH; (2)加 $NH_3\cdot H_2O$;(3) 加过量 $NH_3\cdot H_2O$; (4)加 HNO_3;(5) 加 $NH_3\cdot H_2O$;(6) 加稀 HCl(或根据颜色);(7) 加过量 $NH_3\cdot H_2O$; (8)加 Na_2S 或 HCl

22. 解：(1)由已知电对的 $E^{\ominus}$ 值可知：

$E^{\ominus} = E^{\ominus}(Cu^{+}/Cu) - E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0.36\ V > 0$

故 Cu^{+}发生歧化反应：$2Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + Cu$

反应平衡常数可由下式求得:

$$\lg K^{\ominus} = \frac{z' E^{\ominus}}{0.0592V} = \frac{1\times 0.36V}{0.0592V} = 6.08 \qquad K^{\ominus} = 1.2\times 10^{6}$$

$K^{\ominus}$值较大，表明 Cu^{+}在水溶液中发生歧化反应较完全。

(2)下面两个平衡反应:

$CuCl(s) \rightleftharpoons Cu^{+} + Cl^{-}$ (A) $\qquad K_A^{\ominus} = K_{sp}^{\ominus} = 1.72\times 10^{-7}$

$2Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$ (B) $\qquad K_B^{\ominus} = 1.2\times 10^{6}$

(A)式× 2 +(B)式得:

$2CuCl(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu + 2Cl^{-}$ (C)

则：$K_C^{\ominus} = \{K_{sp}^{\ominus}(CuCl)\}^{2}\cdot K_B^{\ominus}$

$= 3.6\times 10^{-8}$

该反应的逆反应为

$Cu^{2+} + Cu + 2Cl^{-} \rightarrow 2CuCl\downarrow$ (D)

$K_D^{\ominus} = 1/K_C^{\ominus} = 1/(3.6\times 10^{-8}) = 2.8\times 10^{7}$

计算结果表明：当 Cu(Ⅰ)形成沉淀或配合物时，可使 Cu(Ⅱ)转化为 Cu(Ⅰ)的化合物，即发生歧化反应的逆过程。

23. 解：(1)（－）Ag, AgI(S)｜I^{-}(1 mol•L^{-1}) ‖ Ag^{+}(1 mol•L^{-1})｜Ag（＋）

(2)电池反应为 $Ag^{+} + I^{-} \rightarrow AgI\downarrow$

(3) $K_{sp}^{\theta}(AgI) = 8.63\times 10^{-17}$

24. 解：$K_f^{\ominus}([AuCl_2]^{-}) = 3.09\times 10^{11}$；$K_f^{\ominus}([AuCl_4]^{-}) = 1.41\times 10^{26}$

25. 解：(1) 常温下气态 Cu(I)比 Cu(II)稳定; (2)常温下 Cu_2O、CuO 均稳定;（3）高温下 Cu_2O 比 CuO 稳定;（4）水溶液中 Cu(I)不稳定，会自发歧化为 Cu(II)和 Cu

26. 解：(1) $2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2\uparrow$

$MoO_3 + 2NH_3\cdot H_2O \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 + H_2O$

$(NH_4)_2MoO_4 + 2HCl \rightarrow 2H_2MoO_4\downarrow + 2NH_4Cl$

$H_2MoO_4 \xrightarrow{400-500°C} MoO_3 + H_2O$

(2) $CaWO_4 + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{800-900°C} Na_2WO_4 + CaO + CO_2\uparrow$

$Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4\downarrow + 2NaCl$

$H_2WO_4 + 2NH_3\cdot H_2O \rightarrow (NH_4)_2WO_4 + 2H_2O$

$(NH_4)_2WO_4 \xrightarrow{\Delta} WO_3 + 2NH_3\uparrow + 6H_2O\uparrow$

27. 解：(1) $3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$

(2) $2MnO_4^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2MnO_4^- + 2OH^- + H_2\uparrow$(电解法，产率高、质量好)

(3) $2MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$

28. 解：$2Fe^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS\downarrow$

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$

$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS\downarrow$

$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

29. 解：(1) $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$

$Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}$

$Cu^{2+} + 4NH_3\cdot H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$

$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

$Zn^{2+} + 2NH_3\cdot H_2O \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$

$Zn^{2+} + 4NH_3\cdot H_2O$(过量) $\rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$

$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$

$2Hg^{2+} + 4NH_3 + NO_3^- + H_2O \rightarrow HgO\cdot NH_2HgNO_3\downarrow + 3NH_4^+$

$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + Hg\downarrow + H_2O$

$2Hg_2^{2+} + 4NH_3 + NO_3^- + H_2O \rightarrow 3NH_4^+ + 2Hg\downarrow + HgO\cdot NH_2HgNO_3\downarrow$

(2) $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$

$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$

$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow$　　$HgI_2 + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$

$Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2\downarrow$

$Hg_2I_2 + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-} + Hg\downarrow$

-

第 14 章 镧系和锕系元素 习题参考答案

1 解：（1） $^{11}_{5}B \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{7}_{3}Li$

（2） $^{107}_{47}Ag + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{108}_{47}Ag$

（3） $^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H$

（4） $^{104}_{47}Ag \rightarrow ^{0}_{-1}e + ^{104}_{48}Pd$

2 解：（1） $^{87}_{36}Kr \rightarrow ^{0}_{-1}e + ^{87}_{37}Rb$

（2） $^{53}_{24}Cr + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{0}n + ^{56}_{26}Fe$

（3） $^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n \rightarrow 2\,^{1}_{0}n + ^{11}_{6}C$

（4） $^{235}_{92}U \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{231}_{90}Th$

3 解：（1） $^{23}_{11}Na + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{11}Na + \gamma$

（2） $^{15}_{7}N + ^{1}_{1}P \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{4}_{2}He$

（3） $^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{35}_{16}S + ^{1}_{1}P$

4. 解：（1） $^{232}_{90}Th \rightarrow ^{228}_{88}Ra + ^{4}_{2}He$ α 衰变

（2） $^{141}_{56}Ba \rightarrow ^{0}_{-1}e + ^{141}_{57}La$ β^{-} 衰变

（3） $^{7}_{4}Be + ^{0}_{-1}e \rightarrow ^{7}_{3}Li$ 电子俘获

（4） $^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + \gamma$ 中子轰击（或称俘获中子）

（5） $^{19}_{10}Ne \rightarrow ^{19}_{9}F + ^{0}_{-1}e$ β^{+}衰变

（6） $^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$ 核聚变