绪论作业:P15: 5,8

- 5. 两种聚集状态,五个相: Fe(固态,固相 1), FeO(固态,固相 2), Fe₂O₃(固态,固相 3), Fe₃O₄(固态,固相 4), H₂O(g)和 H₂(g)(同属气态,一个气相 5)
- 8. 化学反应方程式为 3/2 H₂ + 1/2 N₂ = NH₃ 时:

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{-6\text{mol}}{-\frac{3}{2}} = 4\text{ mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(N_2)}{\nu(N_2)} = \frac{-2 \text{mol}}{\frac{-1}{2}} = 4 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{4\text{mol}}{1} = 4\text{mol}$$

化学反应方程式为 3H₂ + N₂ = 2 NH₃ 时:

$$\xi = \frac{\Delta n(H_2)}{\nu(H_2)} = \frac{-6 \text{mol}}{-3} = 2 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(N_2)}{\nu(N_2)} = \frac{-2 \text{mol}}{-1} = 2 \text{mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{4\text{mol}}{2} = 2\text{ mol}$$

当反应过程中消耗掉 2 mol N_2 时,化学反应方程式写成 3/2 $H_2+1/2$ $N_2=NH_3$,该反应的反应进度为 4 mol;化学方程式改成 3 $H_2+N_2=2$ NH_3 ,该反应的反应进度为 2 mol。

大分子化合物和胶体 P38: 5,6

5.

名 称	聚丙烯	聚丙烯腈	尼龙—66	聚二甲基硅氧烷
化学式	-[-CHCH ₂ -] _n CH ₃	CN	$\begin{array}{ccc} & O & O \\ \parallel & \parallel & \parallel \\ \hline - \left[- \text{NH(CH}_2)_6 \text{NHC (CH}_2)_4 \text{C} - \frac{1}{J_n} \right] \end{array}$	$ \begin{array}{c c} CH_3 \\ - \{-Si \\ CH_3 \end{array} $
类 型	碳链高分子	碳链高分子	杂链高分子	元素有机高分子

6

名 称	化 学 式	链节/重复单元	结构单元	单体	聚合度
聚苯乙烯	——————————————————————————————————————	-СН—СН ₂	-СН—СН ₂	CH=CH ₂	n
聚酰胺 610	—[—NH(CH ₂) ₆ NHC (CH ₂) ₈ C —] _n	0 0	NH(CH ₂) ₆ NH	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ 己二胺	n或2n
		—NH(CH ₂) ₆ NH [†] C (CH ₂) ₈ C −		HOOC(CH ₂) ₈ COOH 辛二酸	
			$-CO(CH_2)_8CO-$		

甲(jiǎ)、乙(yǐ)、丙(bǐng)、丁(dīng)、戊(wù)、己(jǐ)、庚(gēng)、辛(xīn)、壬(rén)、癸(guǐ);十二地支:子(zǐ)、丑(chǒu)、寅(yín)、卯(mǎo)、辰(chén)、巳(sì)、午(wǔ)、未(wèi)、申(shēn)、酉(yǒu)、戌(xū)、亥(hài)。

固体及晶体中类型:作业 P48: 练习题 3,5

- 3. 熔点高低为: SiC > SiBr₄ > SiF₄。因为粒子间作用力大小与晶体的熔点高低规律一致,SiC 是原子晶体,SiF₄ 和 SiBr₄ 为分子晶体,原子晶体以共价键结合,分子晶体以分子间力结合,共价键作用强于分子间力。在同为分子晶体的 SiF₄ 和 SiBr₄ 中,SiBr₄ 的相对分子质量大于 SiF₄,前者分子间力大于后者。
- 5. (1) 熔点由高到低为: BaCl₂ > FeCl₂ > AlCl₃ > CCl₄。因为 BaCl₂ 为典型的离子晶体,熔点较高; FeCl₂ 和 AlCl₃ 同为过渡型晶体,高价态的倾向于形成 共价键为主的分子晶体,熔点、沸点较低;低价态的倾向于形成以离子键为主的离子晶体,熔点、沸点较高。正离子价态越高,吸引负离子的电子云的能力越强;负离子的半径越大,其电子云越易被正离子吸引过去。结果减弱了正、负离子间作用力。故 AlCl₃ 比 FeCl₃ 更偏向于分子晶体,熔点更低; CCl₄ 则为典型的分子晶体,熔点更低。
- (2) 硬度从大到小为: SiO₂ > BaO > CO₂。因为 SiO₂ 是原子晶体,硬度最大; BaO 是典型的离子晶体,硬度较大; CO₂ 为典型的分子晶体,硬度最小。

液体及溶液 P67 练习题 2(3, 4,5)

- 2. (3) 凝固点高低: $0.1 \,\mathrm{mol\cdot kg^{-1}} > 0.2 \,\mathrm{mol\cdot kg^{-1}} > 0.5 \,\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$,因为, $\Delta T_{\mathrm{f}} = T_{\mathrm{f}}^* T_{\mathrm{f}} = K_{\mathrm{f}} b_{\mathrm{B}}$, ΔT_{f} 表示溶液的凝固点下降值, $T_{\mathrm{f}}^* \subset T_{\mathrm{f}}^* \subset T_{\mathrm{f}}^*$ 为别表示纯溶剂和溶液的凝固点; b_{B} 是溶质的质量摩尔浓度,单位为 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$, K_{f} 为凝固点下降常数,取决于纯溶剂的特性而与溶质特性无关。
- (4) 凝固点高低: $C_6H_{12}O_6$ 的 > NaCl 的 > Na₂SO₄的, 因为 $C_6H_{12}O_6$ 是非电解质,NaCl 和 Na₂SO₄ 是强电解质,在水溶液中电离出的离子数不同,0.1 mol·kg^{-l} NaCl 和 0.1 mol·kg^{-l} Na₂SO₄ 溶液的实际质点的质量摩尔浓度分别为 0.2 mol·kg^{-l} 和 0.3 mol·kg^{-l},根据凝固点下降公式,凝固点随质点数的增加而降低。
 - (5) 渗透压高低: $0.1 \,\text{mol·kg}^{-1} < 0.2 \,\text{mol·kg}^{-1} < 0.5 \,\text{mol·kg}^{-1}$,因为 $\Pi = cRT$,浓度增大,渗透压也增大。

气 体 和 等 离 子 体作业: P76:3,4

3. (1)据 $p_i = (n_i/n) p_i$

所以有: $p(O_2) = 100 \text{ kPa} \times 0.21 = 21 \text{ Pa}$, $p(N_2) = 100 \text{ kPa} \times 0.78 = 78 \text{ kPa}$, $p(\text{CNO}_2) = 100 \text{ kPa} \times 0.01 = 1.0 \text{ kPa}$ 。

- (2) 因为 pV = nRT , $V = 2V_0$,所以 $p'(CO_2) = (1/2) p(CO_2) = 0.50 \text{ kPa}$ 。
- 4. (1) 空气的相对湿度 = p(H₂O, 实) / p(H₂O, 饱)×100% 查表, 20℃ 时 p(H₂O, 饱) = 0. 2339 kPa, 则
 相对湿度 = (0. 1001 / 0. 2339)×100% = 42. 80%。
 - (2) 若温度降低到 10℃,此时水的实际蒸气压为: $p(H_2O.实) = 0.1001 \text{ kPa} \times 283.15 / 293.15 = 0.09669 \text{ kPa}$ 查表,10℃ 时 $p(H_2O, 饱) = 0.1228 \text{ kPa}$ 所以,相对湿度 = (0.09669 / 0.1228)×100% = 78.73%.

配合物作业: P38:9(1, 3, 5, 7)

1.

化学式或名称	名称或化学式	配位 中心	配位体	配位 原子	配位数
K[Pt(NH ₃)C1 ₃]	三氯一氨合铂(II)酸钾	Pt(Ⅱ)	NH ₃ , Cl	N, Cl	4
Na ₂ [Zn(OH) ₄]	四羟合锌(II)酸钠	Zn(II)	OH ⁻	0	4
[Ni(en) ₃]SO ₄	硫酸三乙二胺合镍(Ⅱ)	Ni(Ⅱ)	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	N	6

			(en)		
[Co(NH ₃) ₅ Cl]C1 ₂	二氯化一氯五氨合钴 (III)	Co(III)	NH₃, CI¯	N, Cl	6
Na ₂ [CaY]	乙二胺四乙酸合钙(II) 酸钠	Ca(II)	(¯OOCCH ₂) ₂ NCH ₂ - CH ₂ N(CH ₂ COO¯) ₂ (EDTA 或 Y ^{4¯})	N, O	6
Ni(CO) ₄	四羰合镍(0)	Ni(0)	СО	0	4
氯化二氨合银(I)	[Ag(NH ₃) ₂]C1	Ag(I)	NH ₃	N	2
六氰合铁(II)酸钾	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe(II)	CN	N	6

其中, 螯合物有: (3) [Ni(en)₃]SO₄ 和 (5) Na₂[CaY]

第三章作业

P85: 6

6. (1)
$$v = \frac{\Delta \varepsilon}{h} = \frac{3.04 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}} = 4.585 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{v} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4.585 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6.54 \times 10^{-7} \text{ m} = 654 \text{ nm}$$
(2) $\lambda = \frac{c}{v} = \frac{c \cdot h}{\Delta \varepsilon} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}}{2.4 \times 10^{-19} \text{ J}} = 8.29 \times 10^{-7} \text{ m} = 829 \text{ nm}$

P101: 1, 2, 5, 8

1.

元素	外层电子排布式	未成对电子数	离子	外层电子排布式	未成对电子数
₂₂ Ti	3d ² 4s ²	2	Ti ⁴⁺	3s ² 3p ⁶	0
₂₄ Cr	3d ⁵ 4s ¹	6	Cr ³⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ³	3
₂₈ Ni	3d ⁸ 4s ²	2	Ni ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁸	2
₂₉ Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	1	Cu ²⁺	3s ² 3p ⁶ 3d ⁹	1

- 2. 最高化合价为+6,可能是第六主族或第六副族的元素;最外层电子数为1的,则只有第六副族的元素,同时原子半径又是最小的,只有 Cr 满足。
 - (1) $_{24}$ Cr $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$
 - (2) 3d⁵4s¹
 - $(3) 3s^23p^63d^3$
- 5. $_{19}$ K $_{15}^2$ 2s 2 2p 6 3s 2 3p 6 4S 1 $Z' = 19 (1.00 \times 10 + 0.85 \times 8 + 0) = 2.2$ $_{20}$ Cu $_{15}^2$ 2s 2 2p 6 3s 2 3p 6 4s 1 $Z' = 20 - (1.00 \times 10 + 0.85 \times 8 + 0.35) = 2.85$

K 和 Ca 最外层均有 4s¹,但 K 的 4s 电子所受的有效核电荷数(2.2)比 Ca 的 4s 电子所受的有效核电荷数(2.85)小,而且半径较大,因此在化学 反应中 K 比 Ca 易失去电子,金属性强。

8. 形成碳化物倾向从大到小次序是 Ti > Cr > Co > Cu。因为 Ti、Cr、Co、Cu 的外层电子结构依次为 3d²4s²、3d⁵4s¹、3d⁷4s²、3d¹⁰4s¹,d 电子越多,与 C

成键的可能性越小,因此形成碳化物倾向性也越小。

P124: 5, 6

5. 9 个 σ 键, 2 个 π 键 (或一个大 Π_4 键)。

因为它们中有电负性大的 F、O、N 等元素,它们将对与其直接相连接的 H 的电子云强烈吸引,使 H 裸露成质子,它再吸引 F、O、N 上的电子云,

F、O、N 等元素(用 X 表示)与质子(用 H 表示)与另一个分子上的 F、O、N 等元素(用 Y 表示)形成了 X—H····Y 多中心轨函而产生了氢键。

第四章作业

P194 4.1

3.
$$Na_2S(s) + 9H_2O(g) = Na_2S.9H_2O(s)$$

 $\Delta_f H_m \ominus / kJ \cdot mol^{-1}$ -372.86 -241.8 -3 079.41

 $\Delta_{\rm r}H_{\rm m}$ \ominus (298. 15 K) = [(-3 079. 41) - (-372. 86) - (-241. 8) \times 9] kJ·mol⁻¹

= −530. 35 kJ·mol⁻¹

1 kg Na₂S 的物质的量: $n = 1000 \text{ g} / (22.99 \times 2 + 32.07) \text{ g·mol}^{-1} = 12.81 \text{ mol}$

 $Q = Q_p = \Delta H = (-530.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 12.81 \text{ mol} = -6794 \text{ kJ}$

5.
$$CaO(s) + H_2O(l) = Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$
 $\Delta_t H_m\Theta(298.15 \text{ K})/\text{ kJ·mol}^{-1} -634.9 -285.8 -542.8 -230.0$ $\Delta_t H_m\Theta(298.15 \text{ K}) = [(-542.8) - 2 \times (-230.0)] - [(-634.9) + (-285.8)] \text{ kJ·mol}^{-1}$ $= -82.1 \text{ kJ·mol}^{-1}$ 罐头从 $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 80^{\circ}\text{C}$ 需吸收的热量: $Q = Q_p = \Delta H = 400 \text{ J·K}^{-1} \times (80 - 25) \text{ K} = 22 000 \text{ J}$ 设需 CaO 为 W 克,则其物质的量 $n = W/[(40.08 + 16.00) \text{ g·mol}^{-1}] = Q/[-\Delta_t H_m\Theta(298.15) \times 80\%]$ 所以 $W = [22 000 / (82.1 \times 10^3 \times 80\%)] \text{ mol } \times 56.08 \text{ g·mol}^{-1} = 18.76 \text{ g}$

P162 页 4.2

7.
$$C(s) + H_2O(g) = CO(s) + H_2(g)$$
 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ (298. 15K)/ kJ·mol⁻¹ 0 —241. 8 —110. 5 0 S_m^{\ominus} (298. 15K)/ J·mol⁻¹·K⁻¹ 5. 7 188. 8 197. 7 130. 7 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ (298. 15K)/ kJ·mol⁻¹ 0 —228. 6 —137. 2 0 (1) $\Delta_r G_m^{\ominus}$ (298. 15K) = [(—137. 2) — (—228. 6)] kJ·mol⁻¹ = 91. 4 kJ·mol⁻¹ > 0 不能向正方向进行。

(2)
$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{K}) = [(-110.5) - (-241.8)] \text{ kJ·mol}^{-1} = 131.3 \text{ kJ·mol}^{-1} > 0$$

 $\Delta_r S_m^{\ominus} = [197.7 + 130.7 - (188.8 + 5.7)] \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 133.9 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0$
 $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus}$

因此,升高温度能向正方向进行。

(3)
$$\Delta_r G_m^{\Theta} = \Delta_r H_m^{\Theta} - T \Delta_r S_m^{\Theta} = 0$$

 $T = \Delta_r H_m^{\Theta} / \Delta_r S_m^{\Theta} = (131.3 \times 10^3 / 133.9) \text{ K} = 980.6 \text{ K}$

8. 己知 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ (298. 15) = $-402.0 \text{ kJ·mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^{\ominus} = -345.7 \text{ kJ·mol}^{-1}$, 则 298. 15 K 时的 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ (298. 15) 值可以从下式求出:

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

$$\Delta_r S_m \ominus (298. \ 15) = [\Delta_r H_m \ominus (298. \ 15) - \Delta_r G_m \ominus (298. \ 15)] / 298. \ 15 \text{ K}$$

$$= [-402. \ 0 - (-345. \ 7)] \text{ kJ·mol}^{-1} / 298. \ 15 \text{ K}$$

$$= (-0. \ 1888 \text{k J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

当 $\Delta_r G_m$ ⊖(T) = 0 时的温度可用下式表示:

$$\Delta_r H_m \ominus (298.15) - T \cdot \Delta_r S_m \ominus (298.15) \approx 0$$

算得: $T \approx [\Delta_r H_m \ominus (298.15)] / \Delta_r S_m \ominus (298.15)$

=
$$-402.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (-0.1888 \text{k J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 2129 \text{ K}$$

当温度在 2 129 K 以下时,该反应均向正向进行,即 CaO 和 SO₃ 的结合是可能的,所以高温下除去 SO₃ 也是可能的。

课堂练习

己知下列反应:

$$Fe(s) + CO2(g) = FeO(s) + CO(g)$$

$$Fe(s) + H2O(g) = FeO(s) + H2(g)$$

(2) 的标准平衡常数为 K^{Θ}_{2} ; 在不同温度时反应的标准平衡常数值如下:

T/K	K [⊖] 1	K [⊖] 2
973	1.47	2.38
1273	2.48	1.49

试计算在上述各温度时反应: $CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g)$ (3)的标准平衡常数 K^{Θ} ,并说明此反应是放热还是吸热的。

解: 因为反应(1) - (2) = (3),所以 $K^{\Theta_3} = K^{\Theta_1} / K^{\Theta_2}$

<i>T /</i> K	K ⊖ ₁	K [⊖] 2	K ⊖ ₃
973	1.47	2.38	0.618
1273	2.48	1.49	1.66

从计算结果可知,当温度升高时, K^{Θ_3} 值增大,故反应(3)是吸热反应。

P177页 4.3

4. FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO₂(g)
开始 0.05 0.05 0.05 0.05 +
$$x = -0.017 \text{ mol·L}^{-1}$$

平衡时: $c(CO_2) = 0.033 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(CO) = 0.067 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

8.
$$2 \text{ NO(g)} + 2 \text{ CO(g)} = \text{ N}_2(\text{g}) + 2 \text{ CO}_2(\text{g})$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\text{K})/\text{kJ·mol}^{-1} \qquad 91.3 \qquad -110.5 \qquad 0 \qquad -393.5$$

$$S_m^{\ominus}(298.15\text{K})/\text{J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \qquad 210.8 \qquad 197.7 \qquad 191.6 \qquad 213.8$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15)/\text{kJ·mol}^{-1} \qquad 87.6 \qquad -137.2 \qquad 0 \qquad -394.4$$
 (1) 298. 15 K 时:
$$\Delta_r H_m^{\ominus} = [2 \times (-393.5) - 2 \times 91.3 - 2 \times (-110.5)] \text{ kJ·mol}^{-1} = -748.6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = [191.6 + 2 \times 213.8 - 2 \times 210.8 - 2 \times 197.7] \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -197.8 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus} = [-748.6 - 298.15 \times (-197.8) \times 10^{-3}] \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$= -689.6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\exists \Delta_r G_m^{\ominus}(298.15) = [2 \times (-394.4) - 2 \times (-137.2) - 2 \times 87.6] \text{ kJ·mol}^{-1} = -689.6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\ln K^{\ominus} = -\Delta_r G_m^{\ominus} / RT$$

$$= -(-689.6 \times 10^3 \text{ kJ·mol}^{-1}) / (8.314 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K})$$

$$K^{\ominus} = 5.01 \times 10^{120}$$

(2) 773.15 K 时:

= 278

$$\Delta_{\rm r}G_{\rm m}^{\ominus} \approx \Delta_{\rm r}H_{\rm m}^{\ominus}$$
(298. 15 K) $- T\Delta_{\rm r}S_{\rm m}^{\ominus}$ (298. 15 K)
= [-748. 6 - 773. 15 × (-197. 8) ×10⁻³] kJ·mol⁻¹ = -595. 67 kJ·mol⁻¹

$$\ln K^{\ominus} = -\Delta_{r} G_{m}^{\ominus} / RT$$

$$= -(-595. 67 \times 10^{3} \text{ J·mol}^{-1}) / (8. 314 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 773. 15 \text{ K})$$

$$= 92. 67$$

$$K^{\ominus} = 1.76 \times 10^{40}$$

P194 页 4.4

5. (1) 己知 $E^{\Theta}(Ag^+/Ag) = 0.7996 \,\text{V}$, $E^{\Theta}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771 \,\text{V}$

$$\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\theta} = -RT \ln K^{\theta} = -nE^{\theta} F$$

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

$$K^{\theta} = \exp(nE^{\theta}F/RT) = \exp\frac{1\times(0.7996 - 0.771)\times96500}{8.314\times298.15} = 3.04$$

(2)
$$K^{\theta} = \frac{x}{(1.0 - x)(0.1 - x)} = 3.04$$
, $x = 0.073 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

6. 已知 $E^{\Theta}(Ag^{+}/Ag) = 0.7996 \text{ V}$, $E^{\Theta}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771 \text{ V}$,所以 Fe^{3+}/Fe^{2+} 为负极。

电池图式: (一)Pt | Fe³⁺(| mol·dm⁻³), Fe²⁺(| mol·dm⁻³) | | Ag⁺(| mo1·dm⁻³) | Ag (+)

电极反应: 负极 $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$

正极
$$Ag^+ + e = Ag(s)$$

电池反应: Ag+ + Fe²⁺ = Ag + Fe³⁺

电池电动势:

(1)
$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) - E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = (0.7996 - 0.771) V = 0.0286 V$$

(2)
$$E = E^{\theta} + 0.059 \lg \frac{c(\text{Fe}^{2+}) c(\text{Ag}^{+})}{c(\text{Fe}^{3+})} = (0.0286 + 0.059 \lg \frac{1 \times 0.01}{1}) \text{V} = -0.0894 \text{ V}$$

7.
$$_{\text{(1)}}E_{\text{(+)}} = E_{\text{(+)}}^{\theta} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_{4}^{-})[c(\text{H}^{+})]^{8}}{c(\text{Mn}^{2+})} = 1.507 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{0.1 \times 0.1^{8}}{0.01} = 1.424 \text{ V}$$

(2)
$$E^{\ominus} = (1.507 - 0.771) \text{ V} = 0.736 \text{ V}$$

$$\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\theta} = -RT \ln K^{\theta} = -nE^{\theta} F$$

$$K^{\theta} = \exp(nE^{\theta}F/RT) = \exp\frac{5 \times 0.736 \times 96500}{8.314 \times 298.15} = 1.65 \times 10^{62}$$

$$\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\theta} = -nE^{\theta} F = (-5 \times 0.736 \times 96500) \,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -355 \,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3)
$$E_{(+)} = E_{(+)}^{\theta} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_{4}^{-})[c(\text{H}^{+})]^{8}}{c(\text{Mn}^{2+})} = 1.507 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{0.1 \times 0.1^{8}}{0.01} = 1.424 \text{ V}$$

$$E_{(-)} = E_{(-)}^{\theta} + 0.059 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 0.771 + 0.059 \lg \frac{0.01}{0.1} = 0.712 \text{ V}$$

$$E = (1.424 - 0.712) V = 0.712 V > 0$$

所以反应为:
$$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4 H_2O + 5 Fe^{3+}$$
。

$$\Delta_r G_m = -nEF = (-5 \times 0.712 \times 96500) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -344 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第五章 水溶液中的化学反应和水体保护

§ 5.1 弱酸弱碱溶液

- 1. 酸: H₂S HCN NH₄⁺ 其共轭碱: HS⁻ CN⁻ NH₃ 碱: S²⁻ NH₃ CN⁻ OH⁻ 其共轭酸: HS⁻, NH₄⁺ HCN H₂O 两性物质: HS⁻ H₂O 其共轭碱: S²⁻ OH⁻ 其共轭酸: H₂S H₃O⁺
- 2. $NH_{3} + H_{2}O \rightleftharpoons NH_{4}^{+} + OH^{-}$ $\Delta_{f}G_{m}^{\Theta}(298. 15 \text{ K})/\text{kJ·mol}^{-1} -26. 59 -237. 1 -79. 42 -157. 38$ $\Delta_{r}G_{m}^{\Theta}(298. 15 \text{ K}) = [(-79. 42) + (-157. 38) (-26. 59) (-237. 1)] \text{ kJ·mol}^{-1}$ $= 26. 89 \text{ kJ·mol}^{-1}$

$$\begin{split} \lg & K^{\theta}(\mathrm{NH_3}) = \frac{-\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\theta}}{2.303 \, RT} \\ & = \frac{-26.89 \, \mathrm{kJ \cdot mo1^{-1} \times 10^3 \, J \cdot kJ^{-1}}}{2.303 \times 8.314 \, \mathrm{J \cdot mo1^{-1} \cdot K^{-1} \times 298.15 \, K}} \\ & = -4.710 \\ & K^{\Theta}(\mathrm{NH_3}) = 1.95 \times 10^{-5} \end{split}$$

3.
$$K^{\theta}(NH_4^+) = \frac{K_W^{\theta}}{K^{\theta}(NH_3)} = \frac{10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}} = 5.75 \times 10^{-10}$$

设平衡时 c(H₃O+) 为 x mol·dm-3

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

起始浓度/ mol·dm-3

X Х

$$K^{\theta}(NH_4^+) = \frac{x^2}{0.20 - x} = 5.75 \times 10^{-10}$$

因为 x 值很小,所以 0. 20 $-x \approx 0.20$

即
$$K^{\theta}(NH_4^+) = \frac{x^2}{0.20} = 5.75 \times 10^{-10}$$

得 $x = 1.07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = c \text{ (H}_3\text{O}^+\text{)}$

$$pH = -lg[c(H^+)/c^{\ominus}] = 4.97$$

4. HAC
$$\rightarrow$$
 H⁺ + AC K_a^{\ominus} (HAC) = 1.74×10⁻⁵

HF
$$\longrightarrow$$
 H⁺ + F⁻ K_a^{\ominus} (HF) = 6. 61×10⁻⁴

$$K_a^{\ominus}$$
 (HF) = 6. 61 × 10⁻⁴

$$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4$$
 $K_a^{\ominus} (H_3PO_4) = 7.08 \times 10^{-3}$

$$K_a^{\ominus}$$
 (H₃PO₄) = 7.08×10⁻³

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 $K_b^{\Theta} (NH_3) = 1.74 \times 10^{-5}$

$$K_b^{\ominus}$$
 (NH₃) = 1.74×10⁻⁵

因为: K_a^{Θ} 愈大, 酸性愈强

所以: 酸性由强到弱得排列为: H₃PO₄, HF, HAc, NH₃

选 K_a⊖ =1.77×10⁻⁴ 的 HCOOH 最合适。 5.

因为所选缓冲系的共轭酸的 pK_a⊖ 与缓冲溶液的 pH 值越接近,则该缓冲系在总浓度一定时,其缓冲比易接近 1:1 具有较大缓冲能力。

根据缓冲溶液 pH 的计算公式: 6.

$$pH = pK_a^{\theta}(HAc) + \lg \frac{c(Ac^{-})/c^{\theta}}{c(HAc)/c^{\theta}}$$

因为:
$$HAc$$
, $K_a^{\Theta} = 1.74 \times 10^{-5}$, pK_a^{Θ} (HAc) = 4.76

所以
$$pH = 4.76 + lg \frac{0.100}{0.100} = 4.76$$

在 100 cm³ 上述缓冲溶液中加入 1.00 cm³ 1.00 mol·dm⁻³ 的 HCl 溶液, 忽略总体积变化

则
$$c(Ac^{-}) = 0.100 \text{ mol·dm}^{-3} - 0.010 \text{ mol·dm}^{-3} = 0.09 \text{ mol·dm}^{-3}$$

$$c(HAc) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.110 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

pH = p
$$K_a^{\theta}$$
(HAc) + lg $\frac{c(Ac^-)/c^{\theta}}{c(HAc)/c^{\theta}}$

$$=4.76 + \lg \frac{0.09}{0.110} = 4.67$$

7. NH₃ 与 NH₄C1 组成缓冲液, 其中

$$c(NH_4^+) = 0.20 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$$

$$c(NH_3) = 0.20 \text{ mo} 1 \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$NH_4^+$$
 的 $pK_a^{\ominus} = pK_w^{\ominus} - pK_b^{\ominus} = 14 - 4.75 = 9.25$

所以 pH = p
$$K_a^\theta$$
 + lg $\frac{c(\text{NH}_3)/c^\theta}{c(\text{NH}_4^+)/c^\theta}$ = 9.25

在 1 000 cm³ 此溶液中加入 10 cm³ 0.10 mol·dm⁻³ 的 NaOH,则

$$c(NH_4^+) = \frac{0.20 \times 1000 \times 10^{-3}}{(1000 + 10) \times 10^{-3}} - \frac{10 \times 10^{-3} \times 0.10}{(1000 + 10) \times 10^{-3}} \approx 0.199 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(NH_3) = \frac{0.20 \times 1000 \times 10^{-3}}{(1000 + 10) \times 10^{-3}} + \frac{10 \times 10^{-3} \times 0.10}{(1000 + 10) \times 10^{-3}} \approx 0.201 \,\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$pH = pK_a^{\theta} + lg \frac{c(NH_3)/c^{\theta}}{c(NH_4^+)/c^{\theta}}$$
$$= 9.25 + lg \frac{0.201}{0.199} \approx 9.25$$

8. 设需加 6.0 mol·dm⁻³ 的 HAc 溶液 x cm³, NaAc 与 HAc 混和配成缓冲溶液后

$$c(Ac^{-}) = \frac{125 \times 10^{-3} \times 1.0}{250 \times 10^{-3}} = 0.50 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$$

$$c(\text{HAc}) = \frac{6.0 \times x \times 10^{-3}}{250 \times 10^{-3}} = 0.024x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由
$$pH = pK_a^{\theta} + lg\frac{c(Ac^-)/c^{\theta}}{c(HAc)/c^{\theta}}$$
, pK_a^{θ} (HAc) = 4.76 得

$$5.0 = 4.76 + \lg \frac{0.50}{0.024x}$$

解得: $x = 11.97 \text{ cm}^3$

§ 5.2 水溶液中的沉淀溶解反应和配位反应

练 习 题 (p. 216)

2. 饱和的 PbCl₂ 溶液中存在以下平衡

PbCl₂(s)
$$\longrightarrow$$
 Pb²⁺ + 2 Cl⁻
3. 74 × 10⁻⁵ 2 × 3. 74 × 10⁻⁵

平衡浓度/ mol·dm⁻³

所以:
$$K_s^{\theta}(\text{PbCl}_2) = [c(\text{Pb}^{2+})/c^{\theta}] \cdot [c(\text{Cl}^-)/c^{\theta}]^2$$

= 3.74 × 10⁻⁵ × (2 × 3.74 × 10⁻⁵)²
= 2.09×10⁻¹³

- 3. (1) 在不断振荡下逐滴加入 AgNO₃ 溶液,首先析出黄色 AgI 沉淀,然后析出白色 AgCI 沉淀。
 - (2) 当 Agl 沉淀完全析出,c(l⁻) < 1.0×10⁻⁶ mol·dm⁻³

所以
$$c(Ag^+) = \frac{K_s^{\theta}(AgI)}{c(I^-)/c^{\theta}} \cdot c^{\theta} = \frac{8.52 \times 10^{-17}}{1.0 \times 10^{-6}/1.0} \times 1.0 = 8.52 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot dm^{-3}$$

(3) $Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI(s)$, $Ag^+ + CI^- \longrightarrow AgCI(s)$

要使 Agl 和 AgCl 沉淀完全,需 Ag+ 的物质的量为

 $n(Ag^+) = 0.10 \times 10 \times 10^{-3} + 0.10 \times 10 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

所以共需:
$$V(Ag^+) = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 40 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 40 \text{ cm}^3$$

4. 设 Cr³⁺ 开始沉淀时 OH⁻ 浓度为 x mol·dm⁻³

平衡浓度/ mol·dm⁻³

0. 01

根据溶度积规则, $[c(Cr^{3+})/c^{\theta}]\cdot[c(OH^-)/c^{\theta}]^3 \ge K_s^{\theta}[Cr(OH)_3]$ 时才能产生沉淀,即

$$0.01 \times x^3 \geq 6.3 \times 10^{-31}$$

$$x \geqslant 4 \times 10^{-10} \,\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

(2) 当 Cr³⁺ 浓度为 4 mg·dm⁻³ 时,即

 $c(Cr^{3+}) = 4 \text{ mg} \cdot dm^{-3} \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} / 52.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.69 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot dm^{-3}$

设 Cr³+ 完全沉淀时 OH⁻ 浓度为 y mol·dm⁻³

7.
$$69 \times 10^{-5} \times y^3 \ge 6.3 \times 10^{-31}$$

$$y = c(OH^{-}) = 2.02 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

5.
$$K_s^{\ominus}$$
 (FeS) = 6.3×10⁻¹⁸

$$K_{\rm s}^{\ominus}$$
 (CuS) = 6.3 × 10⁻³⁶

$$K_s^{\ominus}$$
 (CdS) = 8. 00 × 10⁻²⁷

$$K_{\rm s}^{\ominus}$$
 (PbS) = 8. 00 × 10⁻²⁸

FeS, CuS, CdS, PbS 均属同类型难溶电解质,除 FeS 外, CdS 是其中溶解度最大的

FeS +
$$Cd^{2+} \longrightarrow CdS + Fe^{2+}$$

该转化反应的平衡常数

$$K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{K_s^{\theta}(\text{FeS})}{K_s^{\theta}(\text{CdS})} = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{8.00 \times 10^{-27}} = 7.9 \times 10^8$$

该反应非常完全,所以 FeS 能转变成 CdS, Cd²⁺ 能被除去。

同理 Cu²⁺, Pb²⁺ 等离子也可被除去。

6. CaCO₃ 在纯水中存在如下平衡:

$$CaCO_3$$
 (s) \longrightarrow $Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

当存在 H⁺ 时,由于酸效应使平衡向右移动,CaCO₃ 溶解度增大;且随 H⁺ 浓度的增大而右移程度增大。 当存在 CaCl₂ 时,由于同离子效应使平衡左移,CaCO₃ 溶解度减小。

综上所述, CaCO₃ 溶解度依次增大的次序为:

- (d) 1.0 mol·dm⁻³ CaCl₂ 、(a) 纯水、(b) 0.1 mol·dm⁻³ 的盐酸、(c) 1.0 mol·dm⁻³ 的盐酸
- 7. 设平衡时 Ag+ 浓度为 x mol·dm⁻³,则

$$Ag^+ + 2 py$$
 \longrightarrow $[Ag(py)_2]^+$ 起始浓度/mol·dm⁻³ 0. 10 1. 0 0
平衡浓度/mol·dm⁻³ x 1.0-2 (0. 10- x) 0. 10- x = 0. 80 + 2 x

$$K_{\Box}^{\theta} = \frac{0.10 - x}{x(0.80 + 2x)^2} = 2.24 \times 10^4$$

因为 $(0.10-x) \text{ mol·dm}^{-3} \approx 0.10 \text{ mol·dm}^{-3}$, $(0.80 + 2x) \text{ mol·dm}^{-3} \approx 0.80 \text{ mol·dm}^{-3}$

所以
$$\frac{0.10}{x(0.80)^2} = 2.24 \times 10^4$$

 $c(Ag^{+}) = x = 6.98 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

 $c(py) = (0.80 + 2x) \text{ mol·dm}^{-3} \approx 0.80 \text{ mol·dm}^{-3}$ $c([Ag(py)_2]^+) = (0.10 - x) \text{ mol·dm}^{-3} \approx 0.10 \text{ mol·dm}^{-3}$

8. (1) 187. 8 g AgBr 的物质的量 *n* =187. 8 g / 187. 8 g·mol⁻¹ = 1. 0 mol,

设完全溶解 1.0 mol AgBr 需 $Na_2S_2O_3$ 溶液 x 升,则根据题意

AgBr +
$$2 S_2 O_3^{2^-} \longrightarrow [Ag(S_2 O_3)_2]^{3^-} + Br^-$$

 $2.0 - 2 \times \frac{1.0}{x} \qquad \frac{1.0}{x} \qquad \frac{1.0}{x}$

平衡浓度/mol·dm⁻³

$$K = \frac{c([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) \cdot c(Br^-)}{c(S_2O_3^{2-})} \cdot \frac{c(Ag^+)}{c(Ag^+)} = K_f^{\theta}([Ag(S_2O_3)_2^{3-}) \times K_s^{\theta}(AgBr)$$

$$=\frac{(\frac{1.0}{x})^2}{(2.0-2\times\frac{1.0}{x})^2}$$

$$2.88 \times 10^{13} \times 5.35 \times 10^{-13} = 15.41 = \frac{\left(\frac{1.0}{x}\right)^2}{\left(2.0 - 2 \times \frac{1.0}{x}\right)^2}$$

得: x = 1.13 升

(2)
$$c(Br^{-}) = 1.0 \text{ mol} / 1.13 \text{ dm}^{3} = 0.887 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

 $c(S_{2}O_{3}^{2-}) = 2.0 - (2.0 / 1.13) = 0.23 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$c(\mathrm{Ag^+}) = \frac{K_\mathrm{S}^\theta(\mathrm{AgBr})}{c(\mathrm{Br}^-)/c^\theta} \cdot c^\theta = \frac{5.35 \times 10^{-13}}{0.887} \times 1.0 = 6.03 \times 10^{-13} \ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

9. (1)
$$c(Ag^+) = \frac{100}{100 + 50} \times 0.15 \text{ mol} \cdot dm^{-3} \approx 0.10 \text{ mol} \cdot dm^{-3}$$

$$c(I^{-}) = \frac{50}{100 + 50} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 0.033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

因为
$$[c(Ag^+)/c^{\Theta}] \times [c(I^-)/c^{\Theta}] = 3.3 \times 10^{-3} >> K_s^{\Theta}(AgI) = 8.51 \times 10^{-17}$$

所以, 有 Agl 沉淀产生

(2) 因为
$$n(Ag^+) = n(I^-) + (1/2) n(CN^-)$$

所以,他们完全反应生成 Agl 和 $Ag(CN)_2$ 。

10.

(1)
$$nSCN^- + Fe^{3+} = [Fe(SCN)_n]^{3-n}$$

血红色

- (2) $K^+ + [Fe(CN)_6]^{4^-} + Fe^{3+} = KFe[Fe(CN)_6] (s) \downarrow$ 蓝色
- (3) CuSO₄ + 4 NH₃ = [Cu(NH₃)₄]SO₄ 深蓝色