

## 习题

- 一个容量为 50 L 的氯气钢瓶, 测得其内的压力为 110 kPa, 计算瓶内氧气的质量: (1) 温度为 20 °C; (2) 温度为 50 °C。
- 将压力为 120 kPa 的 1 L 氯气和压力为 150 kPa 的 2 L 氢气混合, 盛入一个 4 L 的密闭容器中, 求混合气体的总压力和两种气体的分压。
- 在 300 K 和 101 325 Pa 时, 将一敞口瓶加热到 500 K, 然后封闭其瓶口, 再冷却至 300 K, 求此时瓶内气体的压力。
- 将 1 mol CO<sub>2</sub> 在 300 K 时加入体积为 1 L 的容器中, 计算其压力 (已知 CO<sub>2</sub> 的范德华常量  $a = 364 \text{ kPa} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0.043 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

37/260

### 第 1 章 气体、液体和固体

• 23 •

- 已知 26.1 °C 时苯的蒸气压为 13.3 kPa, 标准大气压下苯的沸点为 80.1 °C。计算苯的摩尔蒸发焓 (假设它与温度无关)。
  - 试计算外压为 670 kPa 时水的沸点 (已知水的摩尔蒸发焓为 40.67 kJ · mol<sup>-1</sup>)。
  - 已知水的摩尔蒸发焓为 40.67 kJ · mol<sup>-1</sup>, 它在 25 °C 时的饱和蒸气压为 3168 Pa, 试求(1) 320 K 时水的饱和蒸气压; (2) 100 kPa 压力下水的沸点。
  - 在 20 °C 时, 将质量比为 3 : 2 的丙烷和丁烷混合气体放入 5.0 L 的真空容器中, 测得其压力为 101 325 Pa, 试求混合气体中丙烷的分压和物质的量。
  - 将 12.2 g 苯甲酸溶于 100 g 乙醇中, 溶液的沸点升高了 1.13 K; 将 12.2 g 苯甲酸溶于 100 g 苯中, 溶液的沸点升高了 1.39 K。分别计算苯甲酸在两种溶剂中的相对分子质量。
  - 将 2.71 g 某聚合物溶于 20 g 己烷中, 溶液的凝固点下降了 0.18 K, 试计算该聚合物的相对分子质量。
11. 标准压力下测得某苯和甲苯的溶液沸点是 353 K, 计算该溶液中甲苯的摩尔分数 (已知标准压力下苯和甲苯的沸点分别为 353.3 K 和 383.2 K, 苯和甲苯的摩尔蒸发焓分别为 30.7 kJ · mol<sup>-1</sup> 和 32.0 kJ · mol<sup>-1</sup>, 与温度无关)。
12. 将 1 mol 水加入一个体积为 22.4 L 的真空密闭容器中, 计算 100 °C 时容器内水蒸气的压力。
13. 在 20 °C 时, 苯和甲苯的饱和蒸气压之比为 10 : 5, 在该温度下将 2 mol 苯和 1 mol 甲苯混合, 计算与溶液平衡的少量气体中两者分压之比。
14. 将容积 0.01 m<sup>3</sup> 的抽成真空的密闭玻璃瓶置于 350 K 的恒温槽中。
- 往该玻璃瓶中注入 9.0 g 水, 瓶内的压力将变为多大?
  - 若只注入 0.90 g 水, 则瓶内压力又将为多大?
  - (已知水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{m}}H_{\text{fus}}^{\circ} = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
15. 将内径为 0.1 mm 的毛细管插入水中, 试求管内液面和管外液面的高度差 (已知此温度下水的表面张力为 0.48 N · m<sup>-1</sup>, 密度为 13.5 g · cm<sup>-3</sup>, 接触角约为 180°)。
16. 考虑下列说法的对错, 并简单指出原因。
- 理想气体是分子间没有相互作用力、分子本身没有体积的气体。现实中根本不存在所谓的理想气体, 因此, 不应该对其进行研究。
  - 相是化学性质和物理性质均匀一致的宏观的分子聚集体。同一种物质可以以不同的相存在, 如冰、水和水蒸气就是同一物质的不同相。不过, 同一种物质, 如果为固相时, 它就只能是一相。
  - 金属下压缩氧气, 当压力达到一定程度, 氧气就能液化, 也就是说氧气发生了相变化。
  - 0 °C 以下水就会结冰, 即变为固相, 因此在 0 °C 以下没有气相或液相 H<sub>2</sub>O 存在。
  - 液体饱和蒸气压的测量可以通过加热液体使其沸腾来实现。如果忽略液体静压力, 液体沸腾时上方气体压力的数值就是饱和蒸气压的数值。因此, 这时液体上方的蒸气也就是饱和蒸气 (图 1-4)。
  - 相同温度下, 溶液的饱和蒸气压通常不等于溶剂的饱和蒸气压, 可以大于也可以小于溶剂的饱和蒸气压。例如, 在 1 L 水中溶解 0.1 mol 蔗糖, 溶液的饱和蒸气压小于溶剂水的饱和蒸气压; 在 1 L 水中溶解 0.1 mol 乙醇, 溶液的饱和蒸气压大于溶剂水的饱和蒸气压。但是, 这样所得两种溶液具有相同的沸点。
  - 两种沸点不同的液体 (如苯和甲苯等) 的混合溶液, 加热使其沸腾, 若气相中两者分压相等 (物质的量相等), 说明液相中两者的物质的量也相等。
17. 网络检索超临界萃取技术的应用现状。

$$1. V = 5 \times 10^{-2} \text{ m}^3, p = 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}, R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, M(O_2) = 1.6 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1) T = 293.15 \text{ K}$$

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

$$m = nM(O_2) = \frac{pVM(O_2)}{RT} = 3.61 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

$$(2) \bar{T} = 323.15 \text{ K}$$

$$m = \frac{pVM(O_2)}{R\bar{T}} = 3.28 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

$$2. p_1V_1 = n_1RT \Rightarrow n_1 = \frac{p_1V_1}{RT} \quad p_2V_2 = n_2RT \Rightarrow n_2 = \frac{p_2V_2}{RT}$$

$$pV = (n_1 + n_2)RT \Rightarrow p = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V} = \frac{p_1V_1 + p_2V_2}{V} = 1.05 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p'_1 = p \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{p_1V_1}{p_1V_1 + p_2V_2} = 3 \times 10^4 \text{ Pa} \quad p'_2 = p \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$3. p = 101325 \text{ Pa}, T_1 = 500 \text{ K}, T_2 = 300 \text{ K}$$

$$\frac{P}{T_1} = \frac{P'}{T_2} \Rightarrow P' = \frac{PT_1}{T_2} = 60795 \text{ Pa}$$

$$4. n = 1 \text{ mol}, T = 300 \text{ K}, V = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3, a = 0.364 \text{ Pa} \cdot (\text{m}^3)^2 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 4.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{\frac{V}{n} - b} - \frac{n^2 a}{V^2} = 2.24 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$5. T_1 = 299.25 \text{ K}, p_s(T_1) = 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}, T_2 = 333.25 \text{ K}, p_s(T_2) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\ln \frac{p_s(T_2)}{p_s(T_1)} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = \frac{T_2 T_1 R \ln \frac{p_s(T_2)}{p_s(T_1)}}{T_2 - T_1} = 3.30 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$6. T_0 = 373.15 \text{ K}, p_s(T_0) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}, p_s(T) = 6.7 \times 10^3 \text{ Pa}, \Delta H_{\text{vap}} = 4.067 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{p_s(T)}{p_s(T_0)} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow T = \frac{T_0(\Delta H_{\text{vap}})}{\Delta H_{\text{vap}} - T_0 R \ln \frac{p_s(T)}{p_s(T_0)}} = 435.97 \text{ K}$$

$$7. \Delta H_{\text{vap}} = 4.067 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, T_0 = 298.15 \text{ K}, p_s(T_0) = 3168 \text{ Pa}$$

$$(1) T_1 = 320 \text{ K}$$

$$\ln \frac{p_s(T_1)}{p_s(T_0)} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow p_s(T_1) = p_s(T_0) e^{-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)} = 1033.35 \text{ Pa}$$

$$(2) p_s(T_2) = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\ln \frac{p_s(T_2)}{p_s(T_0)} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow T_2 = \frac{T_0(\Delta H_{\text{vap}})}{\Delta H_{\text{vap}} - T_0 R \ln \frac{p_s(T_2)}{p_s(T_0)}} = 377.60 \text{ K}$$

$$8. M(C_3H_8) = 4.4 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, M(C_4H_{10}) = 5.6 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, T = 293.15 \text{ K}, V = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^3, p = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$m(C_3H_8) = n(C_3H_8)M(C_3H_8), m(C_4H_{10}) = n(C_4H_{10})M(C_4H_{10}), \frac{m(C_3H_8)}{m(C_4H_{10})} = \frac{3}{2}, n = n(C_3H_8) + n(C_4H_{10})$$

$$p(C_3H_8) = p \cdot \frac{n(C_3H_8)}{n(C_3H_8) + n(C_4H_{10})}$$

$$pV = nRT$$

$$联立解得 n(C_3H_8) = 1.36 \times 10^{-2} \text{ mol}, p(C_3H_8) = 66494.53125 \text{ Pa}$$

$$9. \Delta T_b(C_2H_6O) = 1.13 \text{ K}, K_b(C_2H_6O) = 1.20 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}, \alpha T_b(C_2H_6O) = 1.39 \text{ K}, K_b(C_2H_6O) = 2.57 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$m(C_2H_6O) = 0.1 \text{ kg}, m(C_2H_6O) = 0.1 \text{ kg}, m(C_2H_6O) = 1.22 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

$$m_{bi} = \frac{n(C_2H_6O)}{m(C_2H_6O)}, \Delta T_b(C_2H_6O) = K_b(C_2H_6O)m_{bi}, M(C_2H_6O) = \frac{m(C_2H_6O)}{n(C_2H_6O)} \Rightarrow M(C_2H_6O) = 1.30 \times 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{b_2} = \frac{n_z(C_7H_6O_2)}{m(C_6H_6)}, \Delta T_b(C_6H_6) = k_b(C_6H_6)m_{b_2}, M_z(C_7H_6O_2) = \frac{m(C_7H_6O_2)}{n_z(C_7H_6O_2)} \Rightarrow M_z(C_7H_6O_2) = 2.26 \times 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$10. m = 2.71 \times 10^{-3} \text{ kg}, m(C_6H_{12}) = 0.02 \text{ kg}, \Delta T_f = 0.18 \text{ K}, K_f(C_6H_{12}) = 20 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$m_b = \frac{n}{m(C_6H_{12})}, \Delta T_f = K_f m_b, M = \frac{m}{n}$$

联立解得:  $M = 15.06 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$11. T = 363 \text{ K}, T_b(C_6H_6) = 353.3 \text{ K}, T_b(C_7H_8) = 383.2 \text{ K}, \Delta H_{vap}(C_6H_6) = 3.07 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_{vap}(C_7H_8) = 3.2 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{P^*(C_6H_6)}{P_0} = -\frac{\Delta H_{vap}(C_6H_6)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b(C_6H_6)} \right)$$

$$\ln \frac{P^*(C_7H_8)}{P_0} = -\frac{\Delta H_{vap}(C_7H_8)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b(C_7H_8)} \right)$$

$$P_0 = P(C_6H_6) + P(C_7H_8) = \gamma(C_6H_6)P^*(C_6H_6) + \gamma(C_7H_8)P^*(C_7H_8)$$

$$\gamma(C_6H_6) + \gamma(C_7H_8) = 1$$

联立解得  $\gamma(C_7H_8) = 0.43$

$$12. n = 1 \text{ mol}, V = 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3, T = 373.15 \text{ K}$$

假设水完全汽化

$$PV = nRT \Rightarrow P = 1.38 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$\checkmark P > P_s(H_2O, 373.15 \text{ K}) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 不矛盾!

故  $P = P_s(H_2O, 373.15 \text{ K}) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ . 且水未完全汽化

$$13. T = 293.15 \text{ K}, n(C_6H_6) = 2 \text{ mol}, n(C_7H_8) = 1 \text{ mol}$$

$$\frac{P^*(C_6H_6)}{P^*(C_7H_8)} = \frac{10}{3}$$

$$\gamma(C_6H_6) = \frac{n(C_6H_6)}{n(C_6H_6) + n(C_7H_8)}, \gamma(C_7H_8) = \frac{n(C_7H_8)}{n(C_6H_6) + n(C_7H_8)}$$

$$P(C_6H_6) = \gamma(C_6H_6)P^*(C_6H_6), P(C_7H_8) = \gamma(C_7H_8)P^*(C_7H_8)$$

联立得  $\frac{P(C_6H_6)}{P(C_7H_8)} = \frac{20}{3}$

$$14. V = 0.01 \text{ m}^3, T = 350 \text{ K}, \Delta H_{vap} = 4.067 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, T_0 = 373.15 \text{ K}, P_s(T_0) = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}, M(H_2O) = 1.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1) m_z = 9 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$\ln \frac{P_s(T_0)}{P_s(T)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$P_s(T)V = n_z RT$$

联立解得  $P_s(T) = 4.26 \times 10^4 \text{ Pa}, n_z = 1.46 \times 10^{-1} \text{ mol}$

$\checkmark n_z M(H_2O) = 2.63 \times 10^{-3} \text{ kg} < m_z$

故  $P = P_s(T)V = 4.26 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$(2) m_z = 9 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

水完全汽化:  $m_z = n_z M(H_2O), P_z V = n_z RT$

由(1)可知,  $n_z M(H_2O) = 2.63 \times 10^{-3} \text{ kg} > m_z$

联立得  $P_z = 1.45 \times 10^4 \text{ Pa}$

故水未汽化, 则  $P_z = 0$  X

$$15. d = 1 \times 10^{-4} \text{ m}, \sigma = 0.48 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, \rho = 1.35 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, \theta = \pi, g = 9.8 \text{ N} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\rho g h = -\Delta p = -\frac{2\sigma}{r} = -\frac{4\sigma}{d} \Rightarrow h = 1.45 \times 10^{-1} \text{ m}$$

16.

(1) 错误: 高温、低压条件下可以很好近似描述气体行为

(2) 错误: 同一种物质在固相时可能存在多种不同的晶型, 因此可以有多个固相 (如石墨和金刚石)

(3) 正确

(4) 错误: 压强不确定

(5) 正确

(6) 错误: 蔗糖是非挥发性溶质, 会导致溶液沸点升高; 乙醇是挥发性溶质, 会导致溶液沸点降低

(7) 错误:  $P_i = \gamma_i P_i^*$ , 故  $P_1 = P_2 \cdot P_1^* \neq P_2^* \Rightarrow \gamma_1 \neq \gamma_2$

17. 四氯化碳

## 习题

1. 在 300 K 的恒定温度下, 2.5 mol 理想气体由 100 kPa 的始态出发, 反抗 50 kPa 的恒定外压, 膨胀至终态。计算该气体在上述过程中所做的功。
2. 理想气体等温可逆膨胀, 体积从  $V_1$  膨胀到  $10V_1$ , 对外做功 41.85 kJ, 体系的起始压力为 202.65 kPa, 若气体物质的量为 2 mol, 试求:(1)  $V_1$ ; (2) 体系的温度。
3. 计算 1 mol 理想气体在下列四个过程中所做的体积功。已知始态体积为 50 L, 终态体积为 100 L; 体系温度恒为 373.15 K。  
 (1) 等温可逆膨胀。  
 (2) 向真空膨胀。  
 (3) 在外压恒定为气体终态的压力下膨胀。  
 (4) 保持温度 373.15 K 不变, 先在外压恒定为体积等于 75 L 时气体的平衡压力下膨胀, 当膨胀到 75 L 以后, 再在外压等于 100 L 时气体的平衡压力下膨胀。
4. 水在沸点温度下变为水蒸气, 温度虽然不变, 但是热力学能发生变化。计算 1 mol 液体水在 101.325 kPa 外压下加热成为水蒸气的过程热力学能的增量  $\Delta U$ (已知水在 373.15 K 的摩尔蒸发焓为  $40.67 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。
5. 已知反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ , 在 298.15 K 的  $\Delta U^\circ = -92 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试计算该反应在 298.15 K 的  $\Delta H^\circ$ 。
6. 有 273.15 K, 压力为  $5 \times 10^3 \text{ Pa}$  的理想气体 2 L, 在外压 101.325 Pa 下等温膨胀, 直到气体的压力也等于 101.325 Pa 为止。求此过程中的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。
7. 有 2 mol 某理想气体, 其  $C_V = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 由 323 K 时的 100 L 加热膨胀到 423 K 时的 150 L, 求该过程体系的熵增  $\Delta S$ 。
8. 温度为 300 K, 压力为 101.325 Pa 的理想气体 0.5 mol, 等温可逆膨胀到体积为 30 L, 再恒容升温到 600 K, 求该过程中的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ (已知  $C_p = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。
9. 某理想气体 0.5 mol, 由 298.15 K 加热到 400 K, 保持压力不变, 求该过程的  $\Delta S$ (已知  $C_p = 20.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。
10. 冰在其熔点(0 °C)的标准熔化焓为 6.008 kJ · mol⁻¹。试计算在标准压力下 1 mol 水结冰过程中的  $\Delta U$  和  $\Delta S$ 。
11. 根据附录Ⅲ数据, 计算气体反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$  在 298.15 K 的  $\Delta G_m^\circ$  和平衡常数  $K$ 。在 298.15 K 时, 如果反应容器中气体  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  和  $\text{O}_2$  的分压都是 1000 Pa, 此时反应是朝着正向(生成  $\text{SO}_3$ )还是反向( $\text{SO}_3$  分解)自发进行?
12. 根据附录Ⅲ数据, 计算反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  在 298.15 K 的  $\Delta H_m^\circ$ 、 $\Delta S_m^\circ$ 、 $\Delta G_m^\circ$  和平衡常数  $K$ , 并根据计算结果说明在 298.15 K 时该反应是放热还是吸热反应。若希望该反应能够在 298.15 K 发生, 通过计算说明可以采取什么措施。
13. 如果反应体系中  $\text{CO}_2$  的压力为 101.325 Pa, 结合附录数据, 计算 298.15 K 时反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的自由能增量  $\Delta G$ 。
14. 根据附录Ⅲ数据, 计算 298.15 K 时弱酸  $\text{HAc}$  的电离平衡常数  $K_a$ 。
15. 根据附录Ⅲ数据, 计算反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
- (1) 298.15 K 的平衡常数  $K^*$  和  $\Delta G_m^\circ$ 。  
 (2) 298.15 K 时, 如果反应体系总压  $p = 101.325 \text{ kPa}$ , 反应体系中气态物质的物质的量比  $\text{N}_2(\text{g}) : \text{H}_2(\text{g}) : \text{NH}_3(\text{g}) = 1 : 3 : 2$  时, 反应将朝什么方向自发进行?  
 (3) 450 K 的平衡常数  $K^*$  和  $\Delta G_m^\circ$ (假设反应的标准焓变与温度无关)。  
 (4) 450 K 时, 如果反应体系总压  $p = 101.325 \text{ kPa}$ , 450 K 时反应将朝什么方向自发进行?  
 (5) 继续保持反应体系中气态物质的物质的量比  $\text{N}_2(\text{g}) : \text{H}_2(\text{g}) : \text{NH}_3(\text{g}) = 1 : 3 : 2$ , 将如果反应体系总压增加为  $p = 2 \times 101.325 \text{ kPa}$ , 450 K 时反应将朝什么方向自发进行?
16. 通过计算说明 298.15 K 时下列情况下有无沉淀产生(假设混合后溶液的体积是混合前溶液体积的加和)。  
 (1) 等体积混合 0.01 mol · L⁻¹  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和 0.01 mol · L⁻¹  $\text{KI}$ 。  
 (2) 混合 20 mL 0.05 mol · L⁻¹  $\text{BaCl}_2$  溶液和 30 mL 0.5 mol · L⁻¹  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。  
 (3) 在 100 mL 0.01 mol · L⁻¹  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.535 g。
17. 已知氨水溶液的浓度为 0.30 mol · L⁻¹, 求 298.15 K 时该溶液中的  $\text{OH}^-$  浓度以及 pH。若在 100 mL 上述溶液中加入 1.07 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体(忽略体积变化), 求所得溶液的  $\text{OH}^-$  浓度以及 pH, 比较这两步结果, 说明什么问题?
18. 通过计算说明 298.15 K 时下列情况下有无沉淀产生(假设混合后溶液的体积是混合前溶液体积的加和)。  
 (1) 当混合溶液中  $\text{I}^-$  浓度多大时开始有沉淀产生?  
 (2) 当混合溶液中  $\text{I}^-$  浓度为  $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 残留在溶液中的  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度是多少?
20. 298.15 K 时在 0.50 mol · L⁻¹ 镁盐溶液中加入等体积 0.10 mol · L⁻¹ 氨水, 能否产生  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀? 需要在每升氨水中加入多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}$  才能恰好不产生沉淀(假设混合后溶液的体积是混合前溶液体积的加和)?
21. 根据  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶度积, 计算(在 25 °C 时):  
 (1)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水中的溶解度(mol · L⁻¹)。  
 (2)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在饱和溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  的浓度。  
 (3)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在 0.01 mol · L⁻¹  $\text{NaOH}$  溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  的浓度。  
 (4)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在 0.01 mol · L⁻¹  $\text{MgCl}_2$  溶液中的溶解度(mol · L⁻¹)。
22. 试计算 1 L 含有 0.1 mol  $\text{HAc}$  和 0.1 mol  $\text{NaAc}$  的缓冲溶液 298.15 K 时的 pH。如果向其加入 0.01 mol 固体  $\text{NaOH}$ , 缓冲溶液的 pH 变为多少? 如果向 1 L 含有 0.1 mol  $\text{HAc}$  的溶液中加入 0.01 mol 固体  $\text{NaOH}$ , pH 改变多少(忽略  $\text{NaOH}$  加入前后溶液体积的改变)?
23. 填空题。  
 (1) 在恒温绝热容器中液态水气化为水蒸气, 把容器中的  $\text{H}_2\text{O}$  看成体系, 则此过程中  $W$  ( )  $\Delta U$  ( ) 0。[本小题括号内填写 >、= 或 <]  
 (2) 在恒温绝热容器中自发发生的化学反应, 反应的结果体系的温度和压力都升高, 则此过程中  $Q$  ( ) 0,  $W$  ( ) 0,  $\Delta U$  ( ) 0,  $\Delta H$  ( ) 0,  $\Delta S$  ( ) 0。[本小题括号内填写 >、= 或 <]  
 (3) ( ) 或 ( ) 条件下可以用熵判据判断化学反应能否自发进行。  
 (4) 在( ) 条件下, 可以根据自由能增量的数值判断化学反应能否自发进行。  
 (5) 对于吸热反应, 温度越高, 反应的平衡常数( ) , 越有利于反应朝( ) 方向进行。  
 (6) 某温度下反应  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  的平衡常数为  $K_1$ , 反应  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$  的平衡常数为  $K_2$ , 该温度下反应  $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  的平衡常数  $K_3 = ( )$ 。

$$1. T = 300 \text{ K}, n = 2.5 \text{ mol}, p_0 = 1 \times 10^3 \text{ Pa}, p_a = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_0 V_0 = nRT, pV = nRT, p = p_a$$

$$W = \int_{V_0}^{V_a} p_a dV = p_a (V - V_0)$$

$$\text{联立得: } W = 3117.75 \text{ J}$$

$$2. W = 4.185 \times 10^4 \text{ J}, p_0 = 2.0263 \times 10^3 \text{ Pa}, n = 2 \text{ mol}$$

$$p_0 V_1 = nRT, p_1 V_1 = nRT$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV$$

$$\text{联立得: } T = 1093.049 \text{ K}, V_1 = 8.812 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$3. n = 1 \text{ mol}, V_1 = 5 \times 10^{-2} \text{ m}^3, V_2 = 0.1 \text{ m}^3, T = 373.15 \text{ K}$$

$$(1) p_1 V_1 = nRT$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV$$

$$\text{联立得: } W = 0$$

$$(2) p_2 = 0$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV$$

$$\text{联立得: } W = 0$$

$$(3) p_3 V_3 = nRT$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_3 dV$$

$$\text{联立得: } W = 1551.185 \text{ J}$$

$$(4) V_3 = 7.5 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$p_1 V_3 = nRT, p_2 V_3 = nRT$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV + \int_{V_2}^{V_3} p_2 dV$$

$$\text{联立得: } W = 1809.715 \text{ J}$$

$$4. n = 1 \text{ mol}, p = 1.01325 \times 10^3 \text{ Pa}, T = 373.15 \text{ K}, \Delta H_{\text{vap}} = 4.067 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$pV = nRT, W = \int_0^{V_2} p dV$$

$$\Delta H = n(\Delta H_{\text{vap}}), Q_p = \Delta H$$

$$\Delta U = Q - \Delta H$$

$$\text{联立得: } \Delta U = 37567.631 \text{ J}$$

$$5. \Delta rU_m^\circ = -9.2 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, T = 298.15 \text{ K}$$

$$\Delta n = 2 - (1+3) = -2$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta(pV), \quad \Delta(pV) = \Delta(nRT) = (\Delta n)RT$$

$$\text{联立得: } \Delta_r H_m^\ominus = -96957.638 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$6. T = 273.15 \text{ K}, p_i = 5.0625 \times 10^5 \text{ Pa}, V_i = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3, p_a = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_i V_i = nRT, p_a V_a = nRT$$

$$W = \int_{V_i}^{V_a} p_a dV$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\text{联立得: } W = 810.6 \text{ J}, Q = 810.6 \text{ J}, \Delta U = 0, \Delta H = 0 \quad \text{理想气体的等温过程: } \Delta U = 0, \Delta H = 0$$

$$7. n = 2 \text{ mol}, C_V = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, T_1 = 323 \text{ K}, V_1 = 0.1 \text{ m}^3, T_2 = 423 \text{ K}, V_2 = 0.15 \text{ m}^3$$

$$(\Delta S)_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$(\Delta S)_2 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2$$

$$\text{联立得: } \Delta S = 17.957 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$8. T_1 = 300 \text{ K}, p_i = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}, n = 0.5 \text{ mol}, V_1 = 3 \times 10^{-2} \text{ m}^3, T_2 = 600 \text{ K}, C_V = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

等温可逆膨胀

$$p_i V_i = nRT_1, p_a V_a = nRT$$

$$W = \int_{V_i}^{V_a} p_a dV$$

$$(\Delta U)_1 = 0, (\Delta U)_2 = Q_2 - W$$

$$(\Delta H)_1 = 0$$

$$(\Delta S)_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

恒容升温和

$$W = 0$$

$$Q_2 = C_V (\Delta T), \Delta T = T_2 - T_1$$

$$(\Delta U)_2 = Q_2 - W$$

$$(\Delta H)_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT + nR(\Delta T)$$

$$(\Delta S)_2 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$W = W_1 + W_2, Q = Q_1 + Q_2, \Delta U = (\Delta U)_1 + (\Delta U)_2, \Delta H = (\Delta H)_1 + (\Delta H)_2, \Delta S = (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2$$

$$\text{联立得: } W = 1111.111 \text{ J}, Q = 7348.111 \text{ J}, \Delta U = 6237 \text{ J}, \Delta H = 4365.6 \text{ J}, \Delta S = 44.235 \text{ J}$$

$$9. n = 0.5 \text{ mol}, T_1 = 298.15 \text{ K}, T_2 = 400 \text{ K}, C_V = 20.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p = C_V + R$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{联立得: } \Delta S = 4.175 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$10. \Delta H_{fus} = 6008 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, p^\ominus = 1 \times 10^5 \text{ Pa}, T = 273.15 \text{ K}$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{fus}}{T}$$

$$\text{联立得: } \Delta G = 0, \Delta S = 21.995 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11.

$$(1) 2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g), \Delta_f G_m^\ominus (SO_2(g)) = -3.0019 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f G_m^\ominus (SO_3(g)) = -3.711 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, T = 298.15 \text{ K}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum i \Delta_f G_m^\ominus (i)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}}$$

$$\text{联立得: } \Delta_r G_m^\ominus = -1.4182 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, K = 7.034 \times 10^{-4}$$

$$(2) J = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)^{\chi_i} = 100$$

$J < K \Rightarrow$  反向自发进行

12.  $T = 298.15 K$

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_i y_i \Delta_f H_m^\theta(i) = 1.783 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_i y_i \Delta_f G_m^\theta(i) = 1.304 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

$$\text{联立得: } \Delta_r H_m^\theta = 1.783 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r G_m^\theta = 1.304 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r S_m^\theta = -160.657 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

可以在反应过程中不断移除生成的  $\text{CO}_2$

13.  $T = 298.15 K, P(\text{CO}_2) = 101.325 \text{ Pa}$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)^{\chi_i}$$

$$\text{联立得: } \Delta_r G_m = 1.133 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

14.  $\text{HAc(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq}), \Delta_f G_m^\theta(\text{HAc}) = -3.966 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f G_m^\theta(\text{H}^+) = 0, \Delta_f G_m^\theta(\text{Ac}^-) = -3.694 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, T = 298.15 K$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_i y_i \Delta_f G_m^\theta(i)$$

$$K_a = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}}$$

$$\text{联立得: } K_a = 1.716 \times 10^{-5}$$

15.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g}), \Delta_f G_m^\theta(\text{N}_2) = 0, \Delta_f G_m^\theta(\text{H}_2) = 0, \Delta_f G_m^\theta(\text{NH}_3) = -1.65 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H_m^\theta(\text{N}_2) = 0, \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2) = 0, \Delta_f H_m^\theta(\text{NH}_3) = -4.611 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1)  $T = 298.15 K$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_i y_i \Delta_f G_m^\theta(i) = -3.3 \times 10^4$$

$$K^\theta = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}}$$

$$\text{联立得: } \Delta_r G_m^\theta = -3.3 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, K^\theta = 6.049 \times 10^5$$

(2)  $P = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}, n(\text{N}_2) : n(\text{NH}_3) : n(\text{H}_2) = 1 : 3 : 2$

$$y(i) = \frac{n(i)}{\sum n(i)}, P(i) = P \cdot y(i)$$

$$J = \prod_i \left(\frac{P(i)}{P^\theta}\right)^{\chi_i}$$

$$\text{联立得: } J = 5.195$$

$J < K^\theta \Rightarrow$  反向飞向自发进行

(3)  $T_1 = 298.15 K, T_2 = 450 K, K^\theta(T_1) = 6.049 \times 10^5$

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_i y_i \Delta_f H_m^\theta(i) = -9.222 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{K^\theta(T_2)}{K^\theta(T_1)} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$K^\theta(T_2) = e^{-\frac{\Delta_r H_m^\theta(T_2)}{RT_2}}$$

$$\text{联立得: } K^\theta(T_2) = 2.136, \Delta_r G_m^\theta(T_2) = -2839.403 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4)  $J > K^\theta(T_2) \Rightarrow$  反向逆向自发进行

(5)  $P' = 2.02650 \times 10^5 \text{ Pa}, n(\text{N}_2) : n(\text{NH}_3) : n(\text{H}_2) = 1 : 3 : 2$

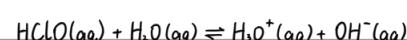
$$y(i) = \frac{n(i)}{\sum n(i)}, P'(i) = P' \cdot y(i)$$

$$J' = \prod_i \left(\frac{P'(i)}{P^\theta}\right)^{\chi_i}$$

$$\text{联立得: } J' = 1.299$$

$J' < K^\theta(T_2) \Rightarrow$  反向飞向自发进行

16.  $T = 298.15 K, [\text{HClO}]_0 = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K_a(\text{HClO}) = 2.95 \times 10^{-8}$



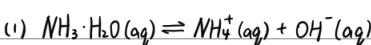
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-], [\text{HClO}] = [\text{HClO}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]}$$

$$\text{联立得: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 4.206 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \alpha = 7.01 \times 10^{-4}$$

17.  $[NH_3 \cdot H_2O]_0 = 0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $K_b(NH_3) = 1.77 \times 10^{-5}$ ,  $K_w = 1 \times 10^{-14}$



$$[NH_4^+] = [OH^-], [NH_3 \cdot H_2O] = [NH_3 \cdot H_2O]_0 - [OH^-]$$

$$K_b(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}, K_w = [H^+][OH^-]$$

$$pH = -\log[H^+]$$

联立得:  $[OH^-] = 2.296 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $pH = 11.361$

(2)  $m(NH_4Cl) = 1.07 \text{ g}$ ,  $M(NH_4Cl) = 53.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V = 0.1 \text{ L}$

$$m(NH_4Cl) = n(NH_4Cl) M(NH_4Cl), n(NH_4^+) = n(NH_4Cl)$$

$$[NH_4^+]' V = [NH_4^+] V + n(NH_4^+)$$

$$[NH_3 \cdot H_2O]' = [NH_3 \cdot H_2O]_0 - [OH^-]'$$

$$K_b(NH_3) = \frac{[NH_4^+]'[OH^-]'}{[NH_3 \cdot H_2O]'}, K_w = [H^+]'[OH^-]'$$

$$pH' = -\log[H^+]'$$

联立得:  $[OH^-]' = 2.625 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $pH' = 9.419$

表明同离子效应会使反应朝使该离子浓度降低的方向移动

18.  $T = 298.15 \text{ K}$

(1)  $[Pb(NO_3)_2] = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $[KI] = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $K_{sp}(PbI_2) = 8.49 \times 10^{-9}$

$$[Pb^{2+}] (2V) = [Pb(NO_3)_2] V$$

$$[I^-] (2V) = [KI] V$$

$$J(PbI_2) = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

联立得:  $J(PbI_2) = 1.25 \times 10^{-7}$

$J(PbI_2) > K_{sp}(PbI_2) \Rightarrow$  有沉淀产生

(2)  $[BaCl_2] = 0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $V_1 = 2 \times 10^{-2} \text{ L}$ ,  $[Na_2CO_3] = 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $V_2 = 3 \times 10^{-2} \text{ L}$ ,  $K_{sp}(BaCO_3) = 2.58 \times 10^{-9}$

$$[Ba^{2+}] (V_1 + V_2) = [BaCl_2] V_1, [CO_3^{2-}] (V_1 + V_2) = [Na_2CO_3] V_2$$

$$J(BaCO_3) = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$$

联立得:  $J(BaCO_3) = 6 \times 10^{-3}$

$J(BaCO_3) > K_{sp}(BaCO_3) \Rightarrow$  有沉淀产生

(3)  $[AgNO_3] = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $V = 0.1 \text{ L}$ ,  $m(NH_4Cl) = 0.535 \text{ g}$ ,  $M(NH_4Cl) = 53.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_{sp}(AgCl) = 1.7 \times 10^{-10}$

$$[Ag^+] V = [AgNO_3] V$$

$$m(NH_4Cl) = n(NH_4Cl) M(NH_4Cl)$$

$$[NH_4^+] V = n(NH_4^+) M(NH_4^+)$$

$$J(AgCl) = [Ag^+][Cl^-]$$

联立得:  $J(AgCl) = 1 \times 10^{-3}$

$J(AgCl) > K_{sp}(AgCl) \Rightarrow$  有沉淀产生

19.  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $[Pb(NO_3)_2] = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $K_{sp}(PbI_2) = 8.49 \times 10^{-9}$

(1)  $[Pb^{2+}] = [Pb(NO_3)_2]$

$$J = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

$$J = K_{sp}(PbI_2)$$

联立得:  $[I^-] = 2.060 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

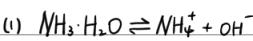
(2)  $[I^-]' = 6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$J' = [Pb^{2+}'][I^-]'^2$$

$$J' = K_{sp}(PbI_2)$$

联立得:  $[Pb^{2+}]' = 2.358 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$20. T = 298.15 \text{ K}, [Mg^{2+}]_0 = 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [NH_3 \cdot H_2O]_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}, K_{sp}(Mg(OH)_2) = 5.61 \times 10^{-12}, K_b(NH_3) = 1.77 \times 10^{-5}$$



$$[NH_3 \cdot H_2O]_0 \cdot V = [NH_3 \cdot H_2O]_{(2V)}, [Mg^{2+}]_0 \cdot V = [Mg^{2+}]_{(2V)}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-], [NH_3 \cdot H_2O] = [NH_3 \cdot H_2O]_0 - [OH^-]$$

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

$$J = [Mg^{2+}] [OH^-]^2$$

$$\text{联立得: } J = 2.330 \times 10^{-4}$$

$$J > K_{sp}(Mg(OH)_2) \Rightarrow \text{有沉淀产生}$$

$$(2) M(NH_4Cl) = 53.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m(NH_4Cl) = n(NH_4Cl) M(NH_4Cl), \rho(NH_4Cl) \times 1L = m(NH_4Cl)$$

$$[NH_4^+]'_{(2V)} = [NH_4^+]_{(2V)} + n(NH_4Cl), [NH_3 \cdot H_2O]' = [NH_3 \cdot H_2O]_0 - [OH^-]'$$

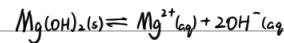
$$K_b(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]'}{[NH_3 \cdot H_2O]'} \quad \text{错误}$$

$$J' = [Mg^{2+}]' [OH^-]^2$$

$$J' = K_{sp}(Mg(OH)_2)$$

$$\text{联立得: } \rho(NH_4Cl) = 9.955 \text{ g} \cdot L^{-1}$$

$$21. K_{sp}(Mg(OH)_2) = 5.61 \times 10^{-12}$$



$$(1) 2[Mg^{2+}] = [OH^-], S = [Mg^{2+}]$$

$$K_{sp}(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] [OH^-]^2$$

$$\text{联立得: } S = 1.119 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$(2) \text{ 由 (1) 得, } [Mg^{2+}] = S = 1.119 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}, [OH^-] = 2[Mg^{2+}] = 2.239 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$(3) [NaOH] = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$2[Mg^{2+}]' = [OH^-]_2, [NaOH] = [OH^-]_1, [OH^-]' = [OH^-]_1 + [OH^-]_2$$

$$K_{sp}(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}]' [OH^-]^2$$

$$\text{联立得: } [Mg^{2+}]' = 5.61 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}, [OH^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$(4) \text{ 由 (3) 得, } S' = [Mg^{2+}]' = 5.61 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad K_{sp}(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}]' [OH^-]^2 = ([NaOH] + S') (2S')^2 \Rightarrow S' = 1.18 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$22. V = 1L, n(HAc) = 0.1 \text{ mol}, n(NaAc) = 0.1 \text{ mol}, T = 298.15 \text{ K}, K_a(HAc) = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$(1) [Ac^-] V = n(HAc) + n(NaAc)$$

$$K_a(HAc) = [H^+][Ac^-]$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$\text{联立得: } pH = 4.056$$

$$(2) n(NaOH) = 0.01 \text{ mol}, K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] V = n(NaOH)$$

$$[H^+]' = [H^+] - [H_2O], [OH^-]' = [OH^-] - [H_2O]$$

$$K_w = [H^+]'[OH^-]'$$

$$(pH)' = -\log[H^+]'$$

$$\text{联立得: } (pH)' = 11.996$$

$$(3) [HAc]_0 V = n(HAc)$$

$$[H^+]_0 = [Ac^-]_0, [HAc]_0 = [HAc]_0 + [Ac^-]_0,$$

$$K_a(HAc) = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]_0}$$

$$(pH)_0 = -\log[H^+]_0$$

$$[OH^-]_0 V = n(NaOH)$$

$$[HA_c]'_o = [HA_c] - [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+]_2 = [A_c^-]_2, [HA_c]'_o = [HA_{c_2}] + [A_c^-]_2$$

$$K_a(HA_c) = \frac{[\text{H}^+]_2 [A_c^-]_2}{[HA_c]_2}$$

$$(\text{pH})_2 = -\log [\text{H}^+]_2$$

$$\Delta \text{pH} = (\text{pH})_2 - (\text{pH})_1$$

联立得:  $\Delta \text{pH} = 0.023$

23.

(1) 恒容  $\Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$

绝热  $\Rightarrow Q = 0 \Rightarrow \Delta U = Q - W = 0$

(2) 绝热  $\Rightarrow Q = 0$

恒容  $\Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$

$$\Delta U = Q - W = 0$$

$$\Delta p > 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (\Delta p)V > 0$$

$$\Delta T > 0 \Rightarrow \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} > 0$$

(3) 过程绝热 体系孤立  $\Rightarrow Q = 0$

(4) 反应过程恒温、恒压

(5) 大 正

$$(6) \frac{K_2^2}{K_1}$$

### 习题

1. 氢电极的 H<sub>2</sub> 分压  $p=100 \text{ kPa}$ , H<sup>+</sup> 浓度  $c=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 求 298.15 K 时该电极的电极电势  $\varphi^\circ$ .
2. 已知电极反应 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>+14H<sup>+</sup>+6e<sup>-</sup>→2Cr<sup>3+</sup>+7H<sub>2</sub>O 的  $\varphi^\circ=+1.232 \text{ V}$ . 计算 pH=1 和 pH=5 的电极电势  $\varphi$ , 并说明溶液酸性对 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 氧化性强弱的影响.
3. 在酸性溶液中, 氧的还原反应是 O<sub>2</sub> 得到电子并结合质子成为 H<sub>2</sub>O 的过程, 电极反应为 O<sub>2</sub>+4H<sup>+</sup>+4e<sup>-</sup>→2H<sub>2</sub>O. 如果溶液的 pH 从 1 变成 3, 则在 298.15 K 下氧电极的电极电势改变多少?
4. 写出下列原电池的电极反应和电池反应, 并计算电极电势  $\varphi$  和电动势  $E$ .
- (1) Pt|H<sub>2</sub>(100 kPa)|HCl(0.1 mol·L<sup>-1</sup>)|Cl<sub>2</sub>(100 kPa)|Pt
  - (2) Ag(s)+AgI(s)||Br<sup>-</sup>(0.1 mol·L<sup>-1</sup>)||AgBr(s)+Ag(s)
5. 求 298.15 K 时 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s) 的  $K_{sp}$ . 已知该温度时有关的电极电势为  
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})+2\text{e}^-=2\text{Hg}+2\text{Cl}^- \quad \varphi^\circ=+0.28 \text{ V}$   
 $\text{Hg}^{2+}+2\text{e}^-=2\text{Hg} \quad \varphi^\circ=+0.80 \text{ V}$
6. 测得某铜锌原电池的电动势为 1.10 V, 已知其中  $c(\text{Cu}^{2+})=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算该原电池中的  $c(\text{Zn}^{2+})$ .
7. 设计合适的电池, 求化学反应 Fe<sup>3+</sup>+Ag(s)→Fe<sup>2+</sup>+Ag<sup>+</sup> 的平衡常数  $K$ .
8. 根据标准电极电势值推算 298.15 K 时在酸性溶液中 Fe<sup>2+</sup> 或 Co<sup>2+</sup> 能否被 O<sub>2</sub> 氧化成为 Fe<sup>3+</sup> 或 Co<sup>3+</sup>. 假设各物质都处于标准状态. 已知  
 $\text{Fe}^{2+}+\text{e}^-=\text{Fe}^{\circ} \quad \varphi^\circ=+0.77 \text{ V}$   
 $\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-=2\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\circ=+1.23 \text{ V}$   
 $\text{Co}^{2+}+\text{e}^-=\text{Co}^{\circ} \quad \varphi^\circ=+1.83 \text{ V}$
9. 计算在 298.15 K 时, 反应 Fe+2Fe<sup>2+</sup>→3Fe<sup>3+</sup> 的平衡常数. 已知 298.15 K 时, 电极 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的标准电极电势  $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=+0.77 \text{ V}$ , 电极 Fe<sup>3+</sup>/Fe 的标准电极电势  $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})=-0.45 \text{ V}$ .
10. 根据标准电极电势  $\varphi^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})=-0.1375 \text{ V}$ ,  $\varphi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})=-0.1262 \text{ V}$ , 判断反应 Sn+Pb<sup>2+</sup>(0.10 mol·L<sup>-1</sup>)→Sn<sup>2+</sup>(1.000 mol·L<sup>-1</sup>)+Pb 自发进行的方向.
11. 已知原电池 Pt,O<sub>2</sub>(100 kPa)|H<sup>+</sup>(0.10 mol·L<sup>-1</sup>)||H<sup>+</sup>(c)|O<sub>2</sub>(100 kPa), Pt 在 298.15 K 时的电动势为 0.010 V, 求 H<sup>+</sup> 的浓度  $c$ .
12. 用电极电势解释现象: 难以置换 1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的氯, 却很容易置换 1 mol·L<sup>-1</sup> HI 溶液中的碘.
13. 溶液的酸碱性可以通过酸度计(pH 计)测量, pH 计的工作原理就是根据电池电动势或电极的电极电势与溶液中的离子浓度有关来实现的. 如果溶液的 pH 从 10 变为 8, 电池电动势或电极的电极电势的数值会改变多少?
14. 根据附录 II 中电极的标准电极电势值, 判断下列各组中最强的氧化剂和最强的还原剂分别是哪种物质.  
(1) Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>/Fe  
(2) MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O
15. 电极反应 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>+6H<sup>+</sup>+5e<sup>-</sup>→Cl<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>O, 根据附录 III 有关  $\Delta G_m^\circ$  值, 求标准电极电势  $\varphi^\circ$ .
16. 判断氧化还原反应 Sn<sup>2+</sup>+2Fe<sup>3+</sup>→Sn<sup>4+</sup>+2Fe<sup>2+</sup> 进行的方向:  
(1) 所有离子浓度均为 1 mol·L<sup>-1</sup>.  
(2) Sn<sup>4+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的浓度为 1 mol·L<sup>-1</sup>, Sn<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的浓度为 0.001 mol·L<sup>-1</sup>.
17. 计算 298.15 K 时 PbSO<sub>4</sub> 的溶解度  $K_{sp}$ . 已知 298.15 K 时的标准电极电势  $\varphi^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}+\text{SO}_4^{2-})=-0.359 \text{ V}$ ,  $\varphi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})=-0.126 \text{ V}$ .
18. 根据  $E$  值判断下列反应能否自发进行:  
MnO<sub>2</sub>+4HCl(0.01 mol·L<sup>-1</sup>)→MnCl<sub>2</sub>(0.2 mol·L<sup>-1</sup>)+Cl<sub>2</sub>(100 kPa)+2H<sub>2</sub>O  
已知  
Cl<sub>2</sub>+2e<sup>-</sup>→2Cl<sup>-</sup>       $\varphi^\circ=+1.36 \text{ V}$   
MnO<sub>2</sub>+4H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>→Mn<sup>2+</sup>+2H<sub>2</sub>O       $\varphi^\circ=+1.23 \text{ V}$

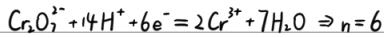
$$1. p(\text{H}_2)=1\times 10^5 \text{ Pa}, T=298.15 \text{ K}, c(\text{H}^+)=0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$$

$$2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2 \Rightarrow n=2$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)=\varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)-\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c^\circ}\right]^{-2}\left[\frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ}\right]^1$$

$$\text{联立得: } \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)=-4.135\times 10^{-2} \text{ V}$$

$$2. \varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.232 \text{ V}$$



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

$$\varphi_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})-\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^\circ}\right]^{-1}\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c^\circ}\right]^{-14}\left[\frac{c(\text{Cr}^{3+})}{c^\circ}\right]^2$$

$$\text{联立得: } \varphi_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=1.094 \text{ V}$$

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

$$\varphi_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})-\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^\circ}\right]^{-1}\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c^\circ}\right]^{-14}\left[\frac{c(\text{Cr}^{3+})}{c^\circ}\right]^2$$

$$\text{联立得: } \varphi_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})=0.542 \text{ V}$$

$$(3) \varphi_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})>\varphi_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) \Rightarrow \text{酸性越强, Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ 氧化性越强}$$

$$3. \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.229 \text{ V}, c_1(\text{H}^+)=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_2(\text{H}^+)=1\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, T=298.15 \text{ K}$$

$$\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-=2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow n=4$$

$$\varphi_1(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})-\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}\right]^{-1}\left[\frac{c_1(\text{H}_2\text{O})}{c^\circ}\right]^{-4}$$

$$\varphi_2(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})-\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}\right]^{-1}\left[\frac{c_2(\text{H}_2\text{O})}{c^\circ}\right]^{-4}$$

$$\Delta\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=\varphi_2(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})-\varphi_1(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{联立得: } \Delta\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=-0.118 \text{ V}$$

4.

$$(1) \text{Pt}|\text{H}_2(100 \text{ kPa})|\text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})|\text{Cl}_2(100 \text{ kPa})|\text{Pt}$$

$$\text{阳极: } \text{H}_2(g)-2\text{e}^-=2\text{H}^+(\text{aq})$$

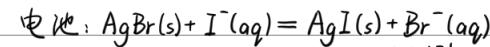
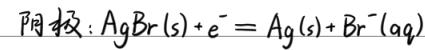
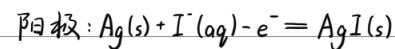
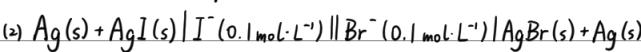
$$\text{阴极: } \text{Cl}_2(g)+2\text{e}^-=2\text{Cl}^-(\text{aq})$$

$$\text{电池: } \text{H}_2(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})=2\text{H}^+(\text{aq})+2\text{Cl}^-(\text{aq})$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)=\varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)-\frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{c(\text{H}^+)}{c^\circ}\right]^{-2}\left[\frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ}\right]^1 = -0.059 \text{ V}$$

$$\varphi(Cl_2/Cl^-) = \varphi^\circ(Cl_2/Cl^-) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{P(Cl_2)}{P^\circ} \right] \left[ \frac{c(Cl^-)}{c^\circ} \right]^2 = 1.417 V$$

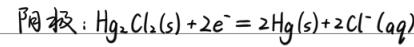
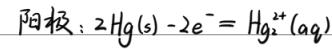
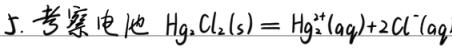
$$E = \varphi(Cl_2/Cl^-) - \varphi(H^+/H_2) = 1.476 V$$



$$\varphi(AgI/Ag) = \varphi^\circ(AgI/Ag) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c(I^-)}{c^\circ} \right]^2 = -0.093 V$$

$$\varphi(AgBr/Ag) = \varphi^\circ(AgBr/Ag) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c(Br^-)}{c^\circ} \right]^2 = 0.130 V$$

$$E = \varphi(AgBr/Ag) - \varphi(AgI/Ag) = 0.223 V$$

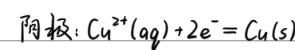
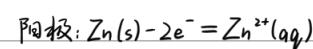
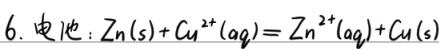


$$E = \varphi(Hg_2Cl_2/Cl^-) - \varphi(Hg^{2+}/Hg)$$

$$K_{sp} = K$$

$$\ln K = \frac{nFE}{RT}$$

联立得:  $K_{sp} = 2.627 \times 10^{-18}$

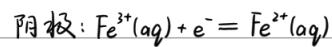
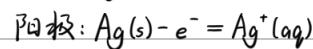
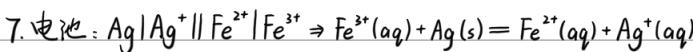


$$\varphi(Zn^{2+}/Zn) = \varphi^\circ(Zn^{2+}/Zn) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c(Zn^{2+})}{c^\circ} \right]^2$$

$$\varphi(Cu^{2+}/Cu) = \varphi^\circ(Cu^{2+}/Cu) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c(Cu^{2+})}{c^\circ} \right]^2$$

$$E = \varphi(Cu^{2+}/Cu) - \varphi(Zn^{2+}/Zn)$$

联立得:  $c(Zn^{2+}) = 1.499 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



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

$$\ln K^\circ = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

联立得:  $K^\circ = 0.328$

8.

(1)  $E_1^\circ = \varphi^\circ(O_2/H_2O) - \varphi^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.46 V > 0$

故可以将  $Fe^{2+}$  氧化为  $Fe^{3+}$

(2)  $E_2^\circ = \varphi^\circ(O_2/H_2O) - \varphi^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) = -0.6 V < 0$

故不可以将  $Co^{2+}$  氧化为  $Co^{3+}$

9.  $E^\circ = \varphi^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - \varphi^\circ(Fe^{2+}/Fe)$

$$\ln K^\circ = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

联立得:  $K^\circ = 1.765 \times 10^{41}$

10.  $E^\circ = \varphi^\circ(Pb^{2+}/Pb) - \varphi^\circ(Sn^{2+}/Sn)$

$$\Delta_r G_m^\circ = -nFE^\circ$$

联立得:  $\Delta_r G_m^\circ < 0 \Rightarrow$  反应自发正向进行

$$\varphi_{PA}(O_2/H_2O) = \varphi^\circ(O_2/H_2O) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c(H_2O)}{c^\circ} \right]^4$$

$$\varphi_{PA}(O_2/H_2O) = \varphi^\circ(O_2/H_2O) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c}{c^\circ} \right]^4$$

$$E = \varphi_{\text{阳}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi_{\text{阴}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

联立得:  $c = 6.776 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

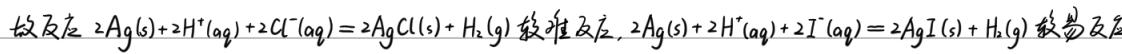
$$12. E_1 = \varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag})$$

$$(\Delta_r G_m)_1 = -nFE_1$$

$$E_2 = \varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\circ(\text{AgI}/\text{Ag})$$

$$(\Delta_r G_m)_2 = -nFE_2$$

联立得:  $(\Delta_r G_m)_1 > 0, (\Delta_r G_m)_2 < 0$



$$13. \Delta E = (K - \frac{2.303RT}{F}(\varphi_{\text{H}})_2) - (K - \frac{2.303RT}{F}(\varphi_{\text{H}})_1) = 0.118 \text{ V}$$

14.

$$(1) \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}, \varphi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{ V}, \varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447 \text{ V}$$

$\Rightarrow \text{Fe}^{3+}$  氧化性最强,  $\text{Fe}$  还原性最强

$$(2) \varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.507 \text{ V}, \varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.35827 \text{ V}, \varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.776 \text{ V}$$

$\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  氧化性最强,  $\text{Cl}^-$  还原性最强

$$15. \Delta_r G_m^\circ = T \ln \frac{P}{P^\circ} \cdot \Delta_f G_m^\circ (1)$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -nFE^\circ$$

$$E^\circ = \varphi^\circ - 0$$

联立得:  $\varphi^\circ = 1.415 \text{ V}$

16.

$$0.771 \quad 0.151$$

$$(1) E^\circ = \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -nFE^\circ$$

联立得:  $\Delta_r G_m^\circ < 0 \Rightarrow$  反应自发正向进行

$$(2) \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^\circ} \right]^{-1} \left[ \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c^\circ} \right]^1$$

$$\varphi(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c(\text{Sn}^{4+})}{c^\circ} \right]^{-1} \left[ \frac{c(\text{Sn}^{2+})}{c^\circ} \right]^1$$

$$E = \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -nFE$$

联立得:  $\Delta_r G_m^\circ < 0 \Rightarrow$  反应自发正向进行

$$17. \text{电池: } \text{PbSO}_4(s) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$$

$$E^\circ = \varphi^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}) - \varphi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$$

$$\ln K^\circ = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

$$K_{sp} = K^\circ$$

联立得:  $K_p = 1.326 \times 10^{-8}$

$$18. \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{P(\text{Cl}_2)}{P^\circ} \right]^{-1} \left[ \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^\circ} \right]^2$$

$$\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{c(\text{H}^+)}{c^\circ} \right]^{-4} \left[ \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c^\circ} \right]^1$$

$$E = \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -nFE$$

联立得:  $\Delta_r G_m^\circ > 0 \Rightarrow$  不自发进行

习题

1. 308 K 时  $\text{N}_2\text{O}_x(\text{g})$  分解反应的半衰期  $t_{\frac{1}{2}}$  为 4.7 h, 且该时间与  $\text{N}_2\text{O}_x$  的初始浓度无关, 试求:

(1) 该反应的速率常数。

(2) 反应完成 90% 所需的时间。

2. 在某化学反应中, 对物质 A 的含量进行随时检测, 2 h 后测定得到 A 的浓度减少到初始浓度的 75%, 则 4 h 后剩余的 A 是初始含量的多少? 假设该反应对于 A 是

(1) 一级反应。

(2) 二级反应。

(3) 零级反应。

3. 某一级反应在 300 K 时完成 20% 需要 3.2 min, 而在 260 K 时完成 20% 需要 12.6 min, 试求该反应的活化能。

4. 若某药物分解达到 40% 即为失效, 新生产出来的该药物若放置在 3 °C 的冰箱中, 保质期为一年。若某人因把刚生产的药物在室温(25 °C)下放置了两周, 试通过计算说明该药物是否已经失效(已知该药物的分解速度与温度无关, 反应的  $E_a = 12.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

5. 高温条件下, 某化合物的分解反应是二级反应。测得  $T = 590 \text{ K}$  时,  $k = 0.49 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $T = 650 \text{ K}$  时,  $k = 4.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 求该反应的活化能  $E_a$ 。

6. 某化学反应的  $E_a = 109.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则在何种温度下, 反应速率常数  $k$  是 400 K 时反应速率常数的 2 倍?

7. 有反应  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3$ , 其反应的机理可能如下:

(1)  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$  平衡常数  $K$

(2)  $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$  速率常数  $k_2$

(3)  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$  速率常数  $k_3$

假设反应(1)为快速的对行反应, 对 H 可作静态近似处理, 试证明

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = k_3 K^2 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 [\text{H}_2]$$

8. 碳的放射性同位素  $^{14}\text{C}$  在自然界活着的树木中分布基本为总碳量的  $1.10 \times 10^{-16}$ 。某考古学家发现一古树燃烧灰烬, 经分析发现, 其  $^{14}\text{C}$  的含量为总含碳量的  $9.00 \times 10^{-16}$ , 已知  $^{14}\text{C}$  的半衰期为 5720 年, 试估计该古树距今有多少年?

9. 某人工放射性元素放出  $\alpha$  粒子, 半衰期为 20 min, 则该试样有 75% 发生衰变时, 需要多少时间?

10. 对于某个气相反应的速率可以分别用浓度和压力表示为

$$r_e = k_e [\text{A}]^\alpha \quad \text{和} \quad r_p = k_p p^\alpha$$

试推导  $k_e$  与  $k_p$  之间的关系(假设气体是理想气体)。

11. 已知气相反应  $2\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{D}$  的半衰期  $t_{\frac{1}{2}}$  与反应物 A 的初始压力  $p_0$  成反比。并测量得到以下数据:

$T/\text{K}$	$p_0/\text{kPa}$	$t_{\frac{1}{2}}/\text{s}$
900	35.2	1520
1000	48.0	212

(1) 计算 900 K 和 1000 K 时该反应的速率常数  $k$ (900 K) 和  $k$ (1000 K)。

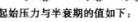
(2) 计算该反应的活化能  $E_a$ 。

12. 反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$  的速率方程为  $r = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$ , 动力学实验数据如下:

$[\text{A}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1	3	5	1	1
$[\text{B}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1	1	1	3	5
r 相对值	1	3	5	1	1

求组分 A 的级数  $\alpha$  和组分 B 的级数  $\beta$ 。

13. 已知  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的热分解反应为



从实验测得不同的温度下各个起始压力与半衰期的值如下:

$T/\text{K}$	$p_0/\text{kPa}$	$t_{\frac{1}{2}}/\text{s}$
967	156.8	380
967	39.2	1520

(1) 计算 900 K 和 1000 K 时该反应的速率常数  $k$ (900 K) 和  $k$ (1000 K)。

(2) 计算该反应的活化能  $E_a$ 。

14. 反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$  的速率方程为  $r = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$ , 动力学实验数据如下:

$[\text{A}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1	3	5	1	1
$[\text{B}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1	1	1	3	5
r 相对值	1	3	5	1	1

求组分 A 的级数  $\alpha$  和组分 B 的级数  $\beta$ 。

15. 碘催化下氯苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ )和氯( $\text{Cl}_2$ )在  $\text{CS}_2$  溶液中存在下列两种反应:

续表

反应温度 $T/\text{K}$	起始压力 $p_0/\text{kPa}$	半衰期 $t_{\frac{1}{2}}/\text{s}$
1030	7.1	1440
1030	48.1	212

(1) 求反应级数和两种温度下的速率常数。

(2) 求反应的活化能  $E_a$ 。

(3) 若 1030 K 时  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的初始压力为  $54.1 \text{ kPa}$ , 求反应体系压力达到  $64.5 \text{ kPa}$  时所需的时间。

14. 反应  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ , 测得反应物浓度  $[\text{NO}]$  和  $[\text{Cl}_2]$  与反应速率  $r$  的关系如下:

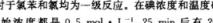
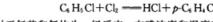
$[\text{NO}]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{Cl}_2]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$r \times 10^4/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
0.2	0.2	8
0.4	0.2	32
0.2	0.4	16

(1) 求反应对于  $\text{NO}$  和  $\text{Cl}_2$  的反应级数。

(2) 写出反应的速率方程。

(3) 求反应的速率常数。

15. 碘催化下氯苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ )和氯( $\text{Cl}_2$ )在  $\text{CS}_2$  溶液中存在下列两种反应:



已知这两个反应对于氯苯和氯均为一级反应。在碘浓度和温度确定的条件下,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  和  $\text{Cl}_2$  在  $\text{CS}_2$  溶液中的起始浓度都是  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 25 min 后有 20%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  转化为  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 30%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  转化为  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 试计算这两个反应的速率常数  $k_1$  和  $k_2$ 。

16. 已知  $\text{NaOH}$  与  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  和  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  在 273.15 K 时皂化反应的速率常数分别为  $k$  和  $k'$ , 且  $k' = 2.3 k'$ , 在该温度下, 用相同初始浓度的碱与酯反应, 当有 90%  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  被分解时, 试求分解的  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  所占百分数。

17. 在恒容密闭的容器中进行下列气体反应:



其速率方程为

$$r = k p_A p_B$$

试计算改变下列条件对反应初速率的影响:

(1) 物质 A 的压力增加一倍。

(2) 反应体系温度下降。

(3) 加入能降低反应活化能的催化剂。

(4) 反应体系中加入一定量的物质 C。

(5) 反应体系中加入一定量的不是反应物也不是生成物的其他气体。

18. 酰胺 A 和乙酰氯反应可得到重要的生物化学中间体乙酰辅酶 A。已知两反应物初始浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在不同时刻测定乙酰辅酶 A 的浓度  $[P]$  如下:

$t/\text{h}$	0	1	1.5	2	2.75	4.4	5
$[P] \times 10^3/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	3.3	4.2	4.8	5.8	6.9	7.0

试求该反应的反应级数及相应的反应速率常数。

$$(1) t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{解得: } k = 0.147 \text{ h}^{-1}$$

$$(2) C = C_0 e^{-kt}$$

$$C_0 - C = 90\% C_0$$

$$\text{联立得: } t = 15.613 \text{ h}$$

$$2. t_1 = 2h, d_1 = 75\%, t_2 = 4h$$

$$(1) C_1 = d_1 C_0, C_1 = C_0 e^{-k_1 t_1}$$

$$C_2 = d_2 C_0, C_2 = C_0 e^{-k_2 t_2}$$

$$\text{联立得: } d_2 = 56.25\%$$

$$(2) C_1 = d_1 C_0, \frac{1}{C_1} = k_1 t_1 + \frac{1}{C_0}$$

$$C_2 = d_2 C_0, \frac{1}{C_2} = k_2 t_2 + \frac{1}{C_0}$$

$$\text{联立得: } d_2 = 60\%$$

$$(3) C_1 = d_1 C_0, C_1 = -k_1 t_1 + C_0$$

$$C_2 = d_2 C_0, C_2 = -k_2 t_2 + C_0$$

$$\text{联立得: } d_2 = 50\%$$

$$3. d = 20\%, T_1 = 300 \text{ K}, t_1 = 3.2 \text{ min}, T_2 = 260 \text{ K}, t_2 = 12.6 \text{ min}$$

$$C_0 - C = d C_0$$

$$C = C_0 e^{-k(T_1)t_1}, C = C_0 e^{-k(T_2)t_2}$$

$$\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{联立得: } E_a = -22.220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$4. d = 40\%, T_1 = 276.15 \text{ K}, t_1 = 365.25 \text{ d}, T_2 = 297.15 \text{ K}, t_2 = 14 \text{ d}, E_a = 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_0 - C_1 = d_1 C_0, C_0 - C_2 = d_2 C_0$$

$$C_1 = C_0 e^{-k_1(T_1)t_1}, C_2 = C_0 e^{-k_2(T_2)t_2}$$

$$\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

联立解得:  $d_2 = 54.855\%$

$d_2 > d_1 \Rightarrow$  已失效

5.  $T_1 = 590K, k(T_1) = 0.49 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}, T_2 = 650K, t_2 = 4.7 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

$$\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

联立解得:  $E_a = 120.146 kJ \cdot mol^{-1}$

6.  $E_a = 109.65 kJ \cdot mol^{-1}, T_1 = 400K, \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2$

$$\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

联立解得:  $T_2 = 408.590K$

7.  $\frac{d[CH_4]}{dt} = k_1 [CH_3][H_2] + k_2 [H][C_2H_6]$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1 [CH_3][H_2] - k_2 [H][C_2H_6] = 0$$

$$K = \left( \frac{[C_2H_6]}{c_0} \right)^{-1} \left( \frac{[CH_3]}{c_0} \right)^2$$

联立解得:  $\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_1 K^{\frac{1}{2}} [C_2H_6]^{\frac{1}{2}} [H_2]$

8.  $d_0 = 1.1 \times 10^{-15}, d_1 = 9 \times 10^{-16}, t_{\frac{1}{2}} = 5730y$

$$c_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} c_0, c_1 = \frac{d_1}{d_0} c_0$$

$$c_{\frac{1}{2}} = c_0 e^{-kt_{\frac{1}{2}}}$$

$$c_1 = c_0 e^{-kt_1}$$

联立解得:  $t_1 = 1658.873y$

9.  $t_{\frac{1}{2}} = 20min, d = 75\%$

$$c_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} c_0, c = (1-d)c_0$$

$$c_{\frac{1}{2}} = c_0 e^{-kt_{\frac{1}{2}}}$$

$$c = c_0 e^{-kt}$$

联立解得:  $t = 40min$

10.  $r_c = \frac{1}{V} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k_c [A]^m, r_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{dp}{dt} = k_p p^m$

$$p_A V = n_A RT \Rightarrow p_A = [A] RT \Rightarrow dp_A = RT d[A] \Rightarrow r_p = RT r_c$$

$$r_p = k_p ([A] RT)^m = RT r_c = RT k_c [A]^m$$

$$\Rightarrow k_c = (RT)^{m-1} k_p$$

11.  $T_1 = 900K, p_{\infty}(T_1) = 39.2 kPa, t_{\frac{1}{2}}(T_1) = 1520s, T_2 = 1000K, p_{\infty}(T_2) = 48 kPa, t_{\frac{1}{2}}(T_2) = 212s$

$$(1) t_{\frac{1}{2}}(T_1) = \frac{1}{k(T_1) p_{\infty}(T_1)}$$

$$t_{\frac{1}{2}}(T_2) = \frac{1}{k(T_2) p_{\infty}(T_2)}$$

联立解得:  $k(T_1) = 1.678 \times 10^{-5} kPa^{-1} \cdot s^{-1}, k(T_2) = 9.827 \times 10^{-5} kPa^{-1} \cdot s^{-1}$

$$(2) \ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

联立解得:  $E_a = 132.244 kJ \cdot mol^{-1}$

12.  $\alpha = 1, \beta = 0$

13.  $T_1 = 967K, p_{\infty}(T_1) = 156.8 kPa, t_{\frac{1}{2},1}(T_1) = 380s, p_{\infty,1}(T_1) = 39.2 kPa, t_{\frac{1}{2},2}(T_1) = 1520s, T_2 = 1030K, p_{\infty}(T_2) = 7.1 kPa, t_{\frac{1}{2},1}(T_2) = 1440s, p_{\infty,2}(T_2) = 48.1 kPa, t_{\frac{1}{2},2}(T_2) = 212s$

(1)  $p_{\infty}(T_1) t_{\frac{1}{2},1}(T_1) = p_{\infty,1}(T_1) t_{\frac{1}{2},2}(T_1) \Rightarrow$  二级反应

$$t_{\frac{1}{2},1}(T_1) = \frac{1}{k(T_1) p_{\infty,1}(T_1)}$$

$$t_{\frac{1}{2},2}(T_2) = \frac{1}{k(T_2) p_{\infty,2}(T_2)}$$

联立解得:  $k(T_1) = 1.678 \times 10^{-5} kPa^{-1} \cdot s^{-1}, k(T_2) = 9.781 \times 10^{-5} kPa^{-1} \cdot s^{-1}$

$$(2) \ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

联立解得:  $E_a = 231.686 kJ \cdot mol^{-1}$

(3)  $p_0 = 54.1 kPa, p = 64.5 kPa$

$$P_0 - P_t = 2(p - p_0)$$

$$\frac{1}{P} = 2k(T_0)t + \frac{1}{P_0}$$

联立解得:  $t = 59.02\text{ s}$

$$14. [NO]_0 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [Cl_2]_0 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, r_1 = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, [NO]_1 = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [Cl_2]_1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, r_2 = 32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, [NO]_2 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [Cl_2]_2 = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, r_3 = 16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_1 = k [NO]^2 [Cl_2]^{\beta}$$

$$r_2 = k [NO]^2 [Cl_2]^{\beta}$$

$$r_3 = k [NO]^2 [Cl_2]^{\beta}$$

联立解得:  $k=1, \alpha=2, \beta=1$

$$r = [NO]^2 [Cl_2]$$

$$15. [C_6H_5Cl]_0 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [Cl_2] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, t_1 = 25 \text{ min}, d_1 = 20\%, d_2 = 30\%$$

$$(A[C_6H_5Cl])_1 = [C_6H_5Cl]_0 \cdot d_1, (A[C_6H_5Cl])_2 = [C_6H_5Cl]_0 \cdot d_2$$

$$\frac{d[C_6H_5Cl]}{dt} = k_1 [C_6H_5Cl][Cl_2], \frac{d[C_6H_5Cl]}{dt} = k_2 [C_6H_5Cl][HCl]$$

$$(A[C_6H_5Cl])_1 = \int_0^{t_1} k_1 [C_6H_5Cl][Cl_2] dt, (A[C_6H_5Cl])_2 = \int_0^{t_1} k_2 [C_6H_5Cl][HCl] dt$$

$$\frac{1}{[C_6H_5Cl] - (A[C_6H_5Cl])_1 - (A[C_6H_5Cl])_2} = \frac{1}{[C_6H_5Cl]_0} = (k_1 + k_2) t_1$$

联立解得:  $k_1 = 0.032 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}, k_2 = 0.072 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

$$16. k = 2.3 k', d_1 = 90\%$$

$$\frac{d[C_3H_6O_2]}{dt} = k [C_3H_6O_2][NaOH]$$

$$\Delta[C_3H_6O_2] = d_1 C_0 = \int k [C_3H_6O_2][NaOH] dt$$

$$\frac{d[C_4H_8O_2]}{dt} = k' [C_4H_8O_2][NaOH]$$

$$\Delta[C_4H_8O_2] = d_2 C_0 = \int k' [C_4H_8O_2][NaOH] dt$$

联立解得:  $d_2 = 39.130\%$

17.

$$(1) r_1 = 4r_0$$

$$(2) r_2 < r_0$$

$$(3) r_3 > r_0$$

$$(4) r_4 = r_0$$

$$(5) r_5 = r_0$$

$$18. C_0 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

作线性图(归一化)有  $\frac{1}{C_0 - [P]} = 48.279t + 100.69 \Rightarrow \text{二级反应}$

$$k = 48.279 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$$

### 习题

1. 根据玻尔理论计算第五个玻尔轨道的半径和电子在此轨道上的能量。  
2. 用原子轨道符号表示下列各量子数。

(1)  $n=2, l=1, m=-1$ ; (2)  $n=4, l=0, m=0$ ; (3)  $n=5, l=2, m=0$ 。

3. 填充下表。

原子序数	电子排布式	外层电子构型	周期	族
27				
31				
	$1s^2 2s^2 2p^5$			
	$4d^5 5s^1$		6	II B

4. 已知下列元素的原子的外层电子构型分别是

(1)  $3s^2$ ; (2)  $2s^2 2p^1$ ; (3)  $3d^4 4s^1$ ; (4)  $4d^{10} 5s^1$ 。

指出它们是什么元素, 处于哪一周期、哪一族。

5. 若元素最外层仅有一个电子, 该电子的量子数如下:

$$n=4, l=0, m=0, m_s = +\frac{1}{2}$$

(1) 符合上述条件的元素可以有几个? 原子序数各为多少?

(2) 写出相应元素的电子排布式, 推出在周期表中所处的位置。

6. 写出下列离子的核外电子构型。

(1) Cl<sup>-</sup>; (2) N<sup>3-</sup>; (3) S<sup>2-</sup>; (4) P<sup>3-</sup>; (5) O<sup>2-</sup>。

7. 写出下列离子的外层电子构型。

(1) Zn<sup>2+</sup>; (2) Mn<sup>3+</sup>; (3) Fe<sup>3+</sup>; (4) Cd<sup>2+</sup>; (5) K<sup>+</sup>; (6) Cu<sup>+</sup>。

8. 指出下列分子中心原子可能采用的杂化轨道类型, 并写出分子的空间构型。

(1) BBr<sub>3</sub>; (2) SiH<sub>4</sub>; (3) BeH<sub>2</sub>; (4) PH<sub>3</sub>; (5) H<sub>2</sub>S。

9. H<sub>2</sub>O 和 BeCl<sub>2</sub> 都是三原子分子, 为什么前者为 V 形, 而后者为直线形?

10. 指出下列哪种情况下可能存在氢键。

(1) H<sub>2</sub> 分子间; (2) H<sub>2</sub>O 与 O<sub>2</sub> 分子间; (3) H<sub>2</sub>O 分子间; (4) HCl 与 H<sub>2</sub>O 分子间; (5) CH<sub>3</sub>Cl 分子间。

11. 乙醇和二甲醚的组成相同, 但前者的沸点为 78.5 °C, 后者的沸点为 -23 °C, 请给予恰当的解释。

12. 在分子中, 氮原子可能形成四面体结构, 也可能形成三角形结构。分别画出两种情况下 N 原子轨道的杂化方式和电子排布情况。

13. 是非判断题。

(1) 离子晶体的熔点都很高。

(2) 晶体与非晶体之间本质的区别是晶体有规则的外形。

(3) 氢原子电子构型为 1s<sup>1</sup>, 所以氢原子核外电子只能在 1s 轨道上运行。

(4) 不同原子间的 p 轨道互相重叠时只能“肩并肩”重叠形成 π 键。

- (5) 波函数  $\psi$  称为原子核外电子运动的轨道, 简称电子轨道。  
(6) 原子轨道是样品中原子在空间运行的轨道。  
(7) C 原子轨道如果未杂化, 每个 C 原子只能形成 2 个键角为 90° 的共价键, 若采用 sp<sup>2</sup> 杂化轨道, 则每个 C 原子最多可以形成 4 个共价键。  
(8) 氢键可以是阴离子与阳离子之间的相互作用, 也可以是阴离子之间的相互作用。  
(9) 两个原子的 p 轨道重叠成键时, 可以形成 σ 键, 也可以形成 π 键。  
(10) 共价键的方向性是由原子轨道的空间取向决定的。
14. 填空题。
- (1) 可以通过 X 射线晶体( )实验来测定晶体中原子的坐标。  
(2) 单晶体 X 射线衍射技术通过计算晶体中( )密度分布, 从而知道晶体中原子坐标。  
(3) 晶体结构测定的内容包括测定晶体的( ), ( )和晶体中不对称部分的原子坐标。  
(4) 薛定谔方程是描述原子核外电子运动的( )方程。
15. 如图 5-8 所示, 如果晶体中存在 2 次旋转轴以及与它垂直的侧面, 试证明它们的交点是为中心对称。
16. 已知在距离原点  $r$  处厚度为 dr 的球壳中, 氢原子的 1s 电子云出现的概率  $P$  为
- $$P = \frac{1}{4\pi r^2} \left( 2 \sqrt{\frac{1}{a^3}} e^{-r/a} \right)^2 4\pi r^2 dr$$
- 试证明: 在  $r=a$  处电子云出现的概率最大, 即当主量子数  $n=1$  时, 在与氢原子核距离为  $a$  的地方电子云出现的概率最大。
17. 为什么不能根据晶胞的形状判断晶体属于什么晶系?
18. 根据布拉格方程说明为什么很强的可见光也不能用于晶体衍射实验。
19. 通过网络检索, 了解离子液体的现状。
20. 登录 PDB 数据库(网址 <http://www.pdb.org>), 检索并下载胰岛素(9INS)的结构数据, 保存为 PDB File (Text)。并从网站下载并安装 RasMol 图形软件, 观看胰岛素蛋白质球棒模型和膜带模型的分子结构。

$$1. r_s = 0.053 n^2 = 1.325 \text{ nm}$$

$$E_s = -2.18 \times 10^{-18} \frac{1}{n^2} = -8.72 \times 10^{-20} \text{ J}$$

2.

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

原子序数	电子排布式	外层电子构型	周期	族
27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	$3d^2 4s^2$	4	VII A
31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 3d^2 4p^1$	$3d^2 4p^1$	4	VII A
9	$1s^2 2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^5$	2	VII A
42	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	5	VIB
79	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^1 4d^1 5s^1$	$4f^1 5d^1 6s^1$	6	II B

4.

(1) Mg, 第三周期第 II A 族

(2) O, 第二周期第 VI A 族

(3) V, 第四周期第 VB 族

(4) Cd, 第五周期第 IIB 族

5.

(1) K, 19; Cr, 24; Cu, 29

(2) K:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , 第四周期第 IA 族

Cr:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ , 第四周期第 VIB 族

Cu:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^10 4s^1$ , 第四周期第 IB 族

6.

(1) Cl:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

(2) N:  $1s^2 2s^2 2p^3$

(3) S:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

(4) P:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

(5) O:  $1s^2 2s^2 2p^4$

7.

(1) Zn<sup>2+</sup>:  $3d^{10}$  (2) Mn<sup>2+</sup>:  $3d^5$  (3) Fe<sup>3+</sup>:  $3d^4$  (4) Cd<sup>2+</sup>:  $4d^{10}$  (5) K<sup>+</sup>:  $3s^2 3p^6$  (6) Cu<sup>2+</sup>:  $3d^9$

8.

(1) BBr<sub>3</sub>: sp<sup>2</sup>, 平面三角形

(2) SiH<sub>4</sub>: sp<sup>3</sup>, 乙四面体

(3)  $\text{BeH}_2$ :  $sp$ , 直线形

(4)  $\text{PH}_3$ :  $sp^3$ , 三角锥形

(5)  $\text{H}_2\text{S}$ :  $sp^3$ , V形

9.  $\text{H}_2\text{O}$ 中心原子有孤对电子,  $\text{BeCl}_2$ 中心原子无孤对电子

10. (1) X (2) ✓ (3) ✓ (4) X (5) X

11. 乙醇形成分子间氢键, 二甲醚形成分子内氢键

12. 四面体:  $sp^3$  

三角形:  $sp^2$  

13. (1) X, 离子液体

(2) X, 根本区别是内部原子(分子)的排布是否具有空间周期性

(3) X, 只是在  $1s$  轨道上出现的概率最大

(4) X, 也可以“头对头”形成一键

(5) X,  $\psi$  指电子在空间某处出现的概率

(6) X, 原子轨道是指电子云主要出现位置形成的轨道

(7) ✓

(8) ✓,  $\text{COO}^-$  与  $\text{NH}_3^+$  之间可形成  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  之间可形成  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$

(9) ✓

(10) ✓

14. (1) 衍射 (2) 电子 (3) 周期性; 对称性 (4) 波动

15. 固态

16.  $P'(a) = 0$ ,  $P''(a) < 0 \Rightarrow P(r)$  在  $r=a$  处取极大值

17. 周系是根据晶体中的对称元素划分的

18.  $2d\sin\theta = n\lambda$ , 可见光入射大  $\Rightarrow d$  较大, 这大于晶面间距, 则不能发生衍射现象

19. 固态

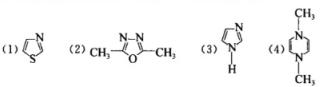
20. 固态

### 习题

1. 填空题。

- (1) 有机化合物可以根据官能团进行分类,还可以按( )进行分类。
- (2) 环状有机化合物可以分为脂肪环化合物、( )和( )等。
- (3) 氨基-OH 可以是( )和( )类有机化合物的官能团。
- (4) 芳香化合物共同的结构特征是( )。
- (5) 杂环有机化合物中常见的杂原子有( )、( )、( )等。
- (6) 对映异构分子之间可能存在( )对称性。
- (7) 不具有手性的氨基酸是( )。
- (8) 某些化合物合成时需要 4 步,若每一步反应的收率为 80%,则从 1 mol 原料出发,最终有( ) mol 原料转化为该化合物?
- (9) 牛胰岛素蛋白分子含有( )条多肽链,( )个氨基酸残基。
- (10) 血红蛋白的辅基是( )。
- (11) 光合细菌细胞膜蛋白的辅基是( )。
- (12) 膜蛋白中嵌在膜的磷脂双分子层中的多肽链的空间结构通常是( )。
- (13) 2006 年诺贝尔化学奖是关于生物体中( )过程的研究。

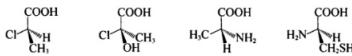
2. 如果下列化合物有芳香性,试用  $4n+2$  规则解释之。



3. 写出下列物质的化学结构式,并指出其中手性碳的个数和位置。

- (1) 氯霉素; (2) 扁桃酸; (3) 组氨酸; (4) 核糖。

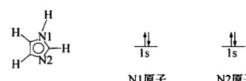
4. 用 R/S 法标记下列手性化合物的构型。



5. 解释下列名词。

- (1) 官能团; (2) 对映异构体; (3) 外消旋混合物; (4) 官能团的保护; (5) 手性分子; (6) 旋光性。

6. 下面是芳香化合物咪唑的分子结构。请用杂化轨道表示 N1 原子和 N2 原子的核外电子排布情况。

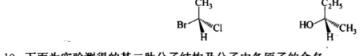


7. 某烯烃 A( $C_6H_{12}$ )具有旋光性,经催化加氢后生成无旋光性的 B( $C_6H_{14}$ ),试写出 A、B 的结构式。

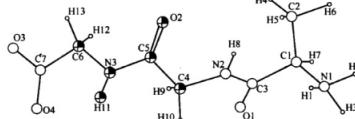
8. 下列化合物各有几种立体异构?

- (1)  $CH_3CH(CH_3)_2$
- (2)  $CH_3CH(CH_3)CH_2Cl$
- (3)  $HOCH_2CH(OH)CH_2Cl$

9. 画出下列手性分子的对映异构体,并用 R/S 法标记它们的构型。



10. 下面为实验室测得的某二肽分子结构及分子中各原子的命名。



测得的部分键长数据(单位:  $\text{\AA}$ )如下所示。根据 C5—N3 键长( $1.337 \text{\AA}$ )和 C6—N3 键长( $1.443 \text{\AA}$ )的显著差异,可知 C5 与 N3 之间存在部分双键。试根据化学键理论,分析该二肽分子中, C4、C5、C6、O2、N3 和 H11 等 6 个原子处于同一平面的原因。

C1—C2=1.516	C1—C3=1.522	C4—C5=1.528
C6—C7=1.515	C1—N1=1.486	C3—N2=1.330
C4—N2=1.442	C5—N3=1.337	C6—N3=1.443
C3—O1=1.221	C5—O2=1.224	
C7—O3=1.236	C7—O4=1.238	

11. 试比较下列化合物的碱性强弱。



12. 试判断以下化合物是否有手性。若有,请在图中用 \* 标记手性碳原子,并指出该化合物是 R 构型还是 S 构型。



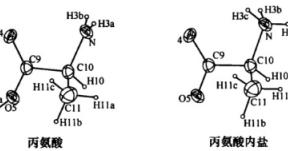
13. 简述化学拆分法拆分外消旋体的原理。

14. 化合物  $BaCH_2CH_2Br$  与  $BaCHCH_2Br$  中哪个可能存在顺反异构? 请说明理由。

15. 写出以下两种手性氨基酸( $R_1$  和  $R_2$  代表不同的取代基)缩合为二肽时所有可能的产物。



16. 氨基酸在溶液中容易转变成氨基酸内盐(羧基失去质子,氨基得到质子,如下所示)。试用杂化轨道分析氨基酸和氨基酸内盐中 N 原子的成键方式。



17. 根据本章所学知识,谈谈你对人工合成蛋白质的认识。

18. 登录 PDB 数据库(网址 <http://www.pdb.org>),检索并下载光合作用 PSII 蛋白(3AOB)的结构数据,保存为 PDB File (Text)。并从网站下载并安装 chem3D 和 RasMol 图形软件,观看光合作用 PSII 蛋白的分子结构,与胰岛素蛋白( $\beta$ -INS)比较结构和组成的复杂程度。

19. 登录 PDB 数据库(网址 <http://www.pdb.org>),检索并下载 ATP 合成酶(IQOI 和 2JDD)的结构数据,保存为 PDB File (Text)。利用 chem3D 和 RasMol 图形软件,观看蛋白质的分子结构。

20. 登录以下网址,观看 ATP 合成酶中分子马达的工作情况。

<http://www.dnatube.com/video/104/ATP-synthase-structure-and-mechanism>

### (1) 碳链

### (2) 芳香族化合物; 杂环化合物

### (3) 酚; 酚

### (4) 含环且具有平面的离域体系

### (5) O 原子; N 原子; S 原子

### (6) 手性

### (7) 甘氨酸

### (8) 40.96%

### (9) 2; 51

### (10) 血红素(铁卟啉化合物)

### (11) 叶绿素(镁卟啉配合物)

### (12) 螺旋形

### (13) 转录

### 2.

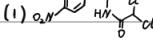
(1) 有芳香性,环上每个 C 原子提供  $1 e^-$ , N 原子提供  $1 e^-$ , S 原子提供  $2 e^-$ , 形成  $\pi^6$ 。

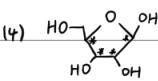
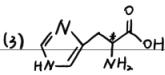
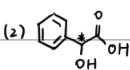
(2) 有芳香性,环上每个 C 原子提供  $1 e^-$ ,多个 N 原子提供  $1 e^-$ , O 原子提供  $2 e^-$ , 形成  $\pi^6$ 。

(3) 有芳香性,环上每个 C 原子提供  $1 e^-$ , 1 位 N 提供  $2 e^-$ , 3 位 N 提供  $1 e^-$ , 形成  $\pi^6$ 。

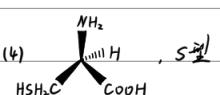
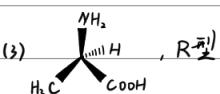
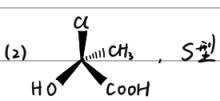
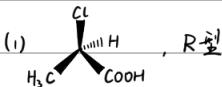
(4) 无芳香性,环上每个 C 原子提供  $1 e^-$ , 多个 N 提供  $2 e^-$ , 共  $8 e^-$ 。

### 3.





4.



5.

(1) 官能团：具有功能团的基团，分子中容易发生变化的部分，决定有机化合物的化学性质的原子或原子团

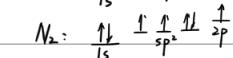
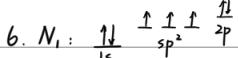
(2) 对映异构体：两个互为镜像而不能重合的立体异构体

(3) 外消旋混合物：由等量的R构型和S构型的对映异构体组成的混合物

(4) 官能团的保护：对于不希望其发生变化的官能团，在反应过程中采取措施加以保护

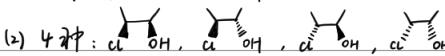
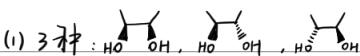
(5) 手性分子：对映异构体的分子

(6) 旋光性：物质使入射的平面偏振光的偏振面旋转的性质

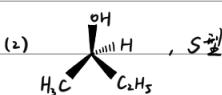
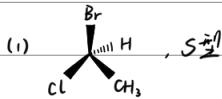


7. A: B:

8.



9.



10. 由对化学键长度的分析可知，N<sub>3</sub>是sp<sup>2</sup>杂化，故与C<sub>5</sub>的电子以“肩并肩”的形式成键，从而导致这2个原子和与这2个原子相连的4个原子，共6个原子共平面。

11. 中的N:  $\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1s \quad sp^2 \quad 2p \end{array}$ , 不易与H<sup>+</sup>结合； 中的N:  $\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ 1s \quad sp^2 \quad 2p \end{array}$ , sp<sup>2</sup>杂化轨道中的孤电子对易与H<sup>+</sup>结合

碱性强弱

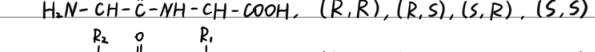
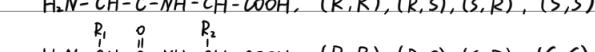
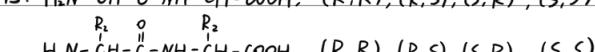
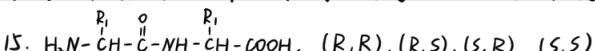


S型

S型

13. 使用手性拆分剂与 R型、S型物质反应，得到两种具有一定性质差别的物质，并利用这种差别分离物质，最后再将物质还原。

14.  $\text{BrCH}_2\text{CHBr}$  存在顺反异构。因为双键两端的基团不能绕双键自由旋转，但单键两端的基团可以。



16. 氨基酸:  $sp^3$

氨基酸内盐:  $sp^2$

17. 四各

18. 四各

19. 四各

20. 四各

## 习题

1. 解释下列名词。  
 (1) 配位原子 (2) 配位几何 (3) 中心离子  
 (4) 桥联配位 (5) 聚合配位 (6) 多核配合物  
 (7)  $\pi$  配位 (8) 单齿配体 (9) 电负配位键  
 (10) 配体 (11) 配体交换 (12) 齐格勒-纳塔催化剂
2. 呋喃是一种五元杂环化合物, 试用配位键的价键理论分析, 呋喃是否能与金属配位。
3. 用配位键的价键理论分析, 氯原子、氯原素是否能作为配位原子。
4. 实验发现咪唑在脱去 N 原子上的质子后可以形成桥配体(如右图)。试用  $\cdots \text{Zn} \sim \text{N} \sim \text{N} \sim \text{Cu} \cdots$  配位键的价键理论分析其原因。
5. 试分析配合物离子  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2-}$  可能形成的异构体有多少种, 用结构图表示这些异构体。
6. 指出下列配合物可能的异构体, 并用结构图表示。  
 (1)  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]^{+}$ ; (2)  $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)_5]^{+}$ ; (3)  $\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3$
7. 有人说金属盐(如  $\text{CuSO}_4$  等)溶解于水时, 没有化学键的断裂和生成, 是物理过程。上述说法是否正确? 并说明理由。
8. 学习本章内容后, 你认为五水硫酸铜是共价化合物还是离子化合物? 并简述你对离子晶体的认识。
9. 已知 Fe 元素的原子序数 26, 请写出  $\text{Fe}^{2+}$  的外层电子排布方式, 并画出  $\text{Fe}^{2+}$  d<sup>6</sup> sp<sup>3</sup> 杂化轨道的形成过程。
10. 因为配合物离子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$  能够溶解在水中, 所以氯水可以溶解  $\text{AgCl}$  沉淀。如果 298.15 K 时用 2.0 mL 氯水溶解  $10^{-4}$  mol  $\text{AgCl}$ , 则氯水的浓度至少应该是多少? 已知  $K_w(\text{AgCl}) = 1.74 \times 10^{-10}$ ;  $\text{Ag}^{+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$  的平衡常数  $K_a = 1.2 \times 10^7$ 。
11.  $\text{Ni}$  原子的外层电子排布为 3d<sup>8</sup>4s<sup>1</sup>。N<sup>3-</sup> 形成配位数 4 的配合物时, 配位几何可以是四面体或平面四边形, 则形成这两种配位几何时, N<sup>3-</sup> 应该分别采用何种杂化轨道类型? 这样的配合物中 N<sup>3-</sup> 是否有未成对电子?
12. 水分子只有一种配原子 O, 所以它是一种单齿配体, 单个水分子只能与一个中心金属离子配位。上述说法是否正确? 为什么?
13. 因为能形成可溶解的配合物离子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$ , 所以固体  $\text{AgCl}$  能溶解在氯水中。请通过计算回答: 用 1 L 浓度为 0.05 mol · L<sup>-1</sup> 的氯水, 能否使 0.01 mol  $\text{AgCl}$  完全溶解(计算时固体  $\text{AgCl}$  体积忽略不计; 忽略氯与水反应生成的  $\text{HCl}$ )?
14. 王水是  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$ (体积比)混合物, 它能溶解贵金属(Au)和铂(Pt)。已知它们的氯化物形成配合物的过程:  $\text{AuCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4]$ ;  $\text{PtCl}_6 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 。能否写出 Au 或 Pt 与王水反应生成氯化物的化学反应方程式?  
 $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + ?$   
 $\text{Pt} + ? \rightarrow \text{PtCl}_6 + ?$
15. 直线形配位几何的配合物  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$  中  $\text{Ag}^{+}$  采用哪种杂化轨道参与形成配位键?
16. 已知在  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液中存在平衡  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$ 。分别向溶液中加入少量下列物质, 判断上述平衡移动的方向。  
 (1) 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液; (2)  $\text{NH}_3$ ; (3)  $\text{KCN}$  溶液; (4)  $\text{CuSO}_4$  溶液。
17. 往 2 mL 0.05 mol · L<sup>-1</sup>  $\text{AgNO}_3$  溶液中同时加入 0.4 mol · L<sup>-1</sup>  $\text{NaCl}$  溶液和 0.4 mol · L<sup>-1</sup>  $\text{NaCN}$  溶液各 1 mL, 通过计算说明溶液中是否会有  $\text{AgCl}$  沉淀生成。已知  $K_w(\text{AgCl}) = 1.74 \times 10^{-10}$ ;  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  的  $K_a = 1.25 \times 10^5$ 。
18. 查找有关资料, 了解什么是配催化的交叉偶联方法。
19. 登录 PDB 数据库(网址: <http://www.pdb.org>), 检索并下载血红蛋白(1BAB)和光合作用 PS I 蛋白(9PRC)的结构数据, 保存为 PDB File(Text), 并从网站下载并安装 Chem3D 图形软件, 观看血红蛋白中血红素的位置以及光合作用 PS I 蛋白中天线叶绿素和反应中心叶绿素的位置。

## 1. 配位原子: 配合物中与中心离子形成配位键的原子

配位几何: 在配合物中以配位原子为顶点形成的几何图形

中心离子: 位于配合物中心的离子(或原子)

桥联配位: 配体同时与两个或多个中心离子同时形成配位键的配位方式

聚合配位: 一个配体的两个或多个配位原子与同一个中心离子配位

多核配合物: 有多个中心离子的配合物

π配位: 含 π 键的化合物中 π 键上的 p 电子(π 电子)参与形成配位键的配位方式

单齿配体: 只有一个配位原子的配体

电价配位键: 配位键是离子键, 是配位原子与中心金属离子之间的静电作用

配体: 与中心离子间有化学键作用的分子、原子或离子

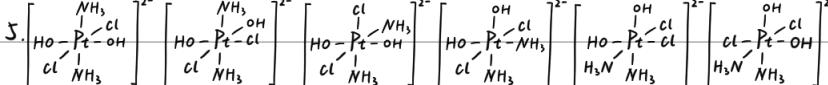
配体交换: 已经配位的配体被其他配体交替的现象

齐格勒-纳塔催化剂: 用于各类烯烃的聚合的催化剂

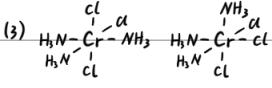
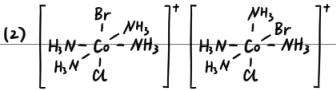
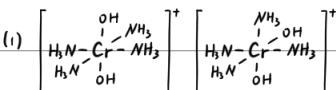
2.  $\text{O}$  中 O 原子具有孤对电子, 故有能力与金属离子形成配位键

3. S, Cl 原子均有孤对电子, 故有能力与金属离子形成配位键

4.  $\text{N}$  中 2 个 N 原子具有孤对电子, 可分别与不同中心离子形成配位键, 故可成为桥配体



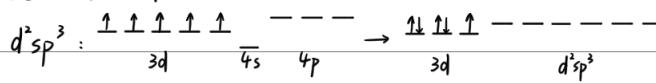
6.



7. 不正确。这一过程中生成了金属盐和水的配合物, 有配位键生成。

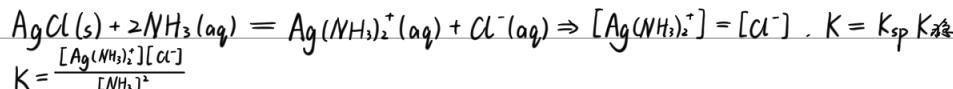
8. 呈离子化合物，但也具有共价化合物的性质

9.  $\text{Fe}^{3+}$  外层:  $3d^5$



10.  $K_{\text{sp}} = 1.74 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{稳}} = 1.2 \times 10^7$ ,  $n = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ,  $V = 2 \times 10^{-3} \text{ L}$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n}{V}$$



$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_3]$$

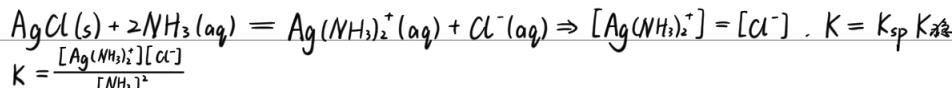
解得:  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.194 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

11. 四面体:  $sp^3$ , 有未成对电子

平面四边形:  $dsp^2$ , 无未成对电子

12. 水是单齿配体，但某些情况下可以与多个中心金属离子配位

13.  $V = 1 \text{ L}$ ,  $c_0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n(\text{AgCl}) = 0.01 \text{ mol}$ ,  $K_{\text{sp}} = 1.74 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{稳}} = 1.2 \times 10^7$



$$[\text{Cl}^-] = \frac{n(\text{AgCl})}{V}$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_3]$$

解得:  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.239 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c_0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) < c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \Rightarrow \text{不能完全溶解}$$

14.  $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 3\text{HCl} = \text{AuCl}_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

$$3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 12\text{HCl} = 3\text{PtCl}_4 + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$$

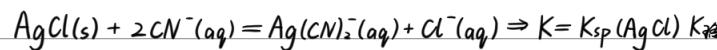
15.  $sp^3$  杂化

16. (1) 右移 (2) 左移 (3) 右移 (4) 无移

17.  $c_1 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_1 = 2 \times 10^{-3} \text{ L}$ ,  $c_2 = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}$ ,  $c_3 = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_3 = 1 \times 10^{-3} \text{ L}$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.74 \times 10^{-10}, K_{\text{稳}} = 1.26 \times 10^{21}$$

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$



假设完全生成  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , 则

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{c_1 V_1}{V}, [\text{Cl}^-] = \frac{c_2 V_2}{V}, [\text{CN}^-] = \frac{c_3 V_3}{V} - 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$$
$$Q = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+]}$$

解得:  $K = 2.192 \times 10^{11}$ ,  $Q = 1$

$K > Q \Rightarrow \text{不会生成 AgCl}$

18. 甲基

19. 丙基

### 习题

1. 氢原子的发射光谱中有一条谱线,是电子从  $n=3$  跃迁到  $n=1$  的轨道时产生的,试计算该谱线的波长,并指出该谱线属于哪一波段。  
 2. 已知 C—O 键的力常数  $k$  值近似为  $12 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , C—S 键的力常数  $k$  值近似为  $5 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,试计算 C—O 和 C—S 键的伸缩振动频率  $\nu$ 。  
 3. 下列波长分别在电磁辐射的哪个区域?  
 (1)  $1 \text{ cm}$ ; (2)  $0.6 \mu\text{m}$  ( $\mu\text{m}=10^{-4} \text{ m}$ ); (3)  $10 \mu\text{m}$ ; (4)  $100 \text{ nm}$ ; (5)  $8 \text{ nm}$ 。  
 4. 下列波数分别在电磁辐射的哪个区域?  
 (1)  $983 \text{ cm}^{-1}$ ; (2)  $3.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ; (3)  $5.0 \text{ cm}^{-1}$ ; (4)  $8.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。  
 5. 将以下波长换算成波数和频率,它们分别在电磁辐射的哪个区域?  
 (1)  $220 \text{ nm}$ ; (2)  $500 \text{ nm}$ ; (3)  $2.5 \mu\text{m}$ ; (4)  $0.5 \text{ cm}$ 。  
 6. 三种碳键 C—C、C=C 和 C≡C 中,哪一种键的力常数最大?哪一种键的伸缩振动频率最低?为什么?  
 7. 三种碳键 C≡N、C—N 和 C=N 的伸缩振动谐带分别出现在  $2300\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1600\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  和  $1300\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ,为什么?  
 8. 在原子吸收光谱线中为什么常选择共振线作分析线?  
 9. 什么是共振发射线?什么是共振吸收线?根据图 8-6 所示,简述在原子吸收光谱仪中,哪一部分产生共振发射线,哪一部分产生共振吸收线?  
 10. 某色谱柱上待测组分 A 和 B 的分离系数分别为 490 和 420,哪一个组分先流出色谱柱?为什么?  
 11. 用高效液相色谱法分析试样时,若使用紫外检测器,应注意哪些问题?  
 12. 气相色谱定量分析时,为什么需测校正因子?如何测量?测量相对校正因子时,是否需要严格控制进样量?  
 13. 用原子发射光谱进行元素定性分析时,为什么需要并列摄取试样光和铁光谱?  
 14. 原子吸收光谱法测定不同元素时,为什么需要更换相应元素的空心阴极灯?  
 15. 为什么红外光谱是带光谱?而不是线光谱?  
 16.  $\text{H}_2\text{O}$  有无红外吸收?空气中的水汽对试样红外光谱测试有无影响?为什么?  
 17. 何种试样可用高效液相色谱分离,而不能用气相色谱分离?为什么?  
 18. 测定矿泉水中微量元素、饮料中的食品添加剂,分别用哪种仪器分析方法?  
 19. 实验室有两种有机溶剂因标签模糊而无法辨认,已知其中一瓶是丙醇,另一瓶是丙酮。用何种仪器分析方法可以鉴别两者?简述理由。

$$1. n_1 = 1, n_2 = 3, R_{\infty} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$y = R_{\infty} c \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\lambda = \frac{c}{y}$$

$$\text{解得: } \lambda = 1.026 \times 10^{-7} \text{ m} \Rightarrow \text{远紫外光}$$

$$2. k_r = 1.2 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, k_s = 5 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M(S) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m(C)N_A = M(C), m(O)N_A = M(O), m(S)N_A = M(S)$$

$$m_1 = \frac{m(C)m(O)}{m(C)+m(O)}, m_2 = \frac{m(C)m(S)}{m(C)+m(S)}$$

$$y_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{m_1}}, y_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{m_2}}$$

$$\text{联立得: } y_1 = 5.167 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}, y_2 = 2.956 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

3.

(1) 微波 (2) 可见光 (3) 中红外光 (4) 远紫外光 (5) X 射线

4.

$$(1) \lambda = \frac{c}{k} = 1.017 \times 10^{-5} \text{ m} \Rightarrow \text{中红外光}$$

$$(2) \lambda = \frac{c}{k} = 3.333 \times 10^{-7} \text{ m} \Rightarrow \text{远紫外光}$$

$$(3) \lambda = \frac{c}{k} = 2 \times 10^{-3} \text{ m} \Rightarrow \text{微波}$$

$$(4) \lambda = \frac{c}{k} = 1.149 \times 10^{-7} \text{ m} \Rightarrow \text{远紫外光}$$

5.

$$(1) \text{远紫外光, } k = \frac{1}{\lambda} = 4.545 \times 10^6 \text{ m}^{-1}, y = \frac{c}{\lambda} = 1.364 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$(2) \text{可见光, } k = \frac{1}{\lambda} = 2 \times 10^6 \text{ m}^{-1}, y = \frac{c}{\lambda} = 6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$(3) \text{近红外光, } k = \frac{1}{\lambda} = 4 \times 10^5 \text{ m}^{-1}, y = \frac{c}{\lambda} = 1.2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$(4) \text{微波, } k = \frac{1}{\lambda} = 200 \text{ m}^{-1}, y = \frac{c}{\lambda} = 6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$6. k(C-C) < k(C=C) < k(C \equiv C)$$

$$y = \frac{1}{2\pi\sqrt{m}} \Rightarrow y(C-C) < y(C=C) < y(C \equiv C)$$

$$7. k(C \equiv N) > k(C=N) > k(C-N)$$

$$y = \frac{1}{2\pi\sqrt{m}} \Rightarrow y(C \equiv N) > y(C=N) > y(C-N)$$

8. 共振线是原子吸收光谱中最强烈的吸收线,吸收强度最大,选择共振线可以提高灵敏度和检测限。

9. 共振发射线:由光源发出的特征谱线,铜空心阴极灯

共振吸收线:由样品中基态原子吸收的能量后发出的共振线,火焰

10. 分配系数小  $\Rightarrow$  流速快  $\Rightarrow$  B 光流出色谱柱

11. 需要抗生素分子有紫外吸收特性;避免使用吸收波长与抗生素吸收峰重叠的溶剂

12. 原因:不同组分在检测器中响应不同

测量方法:测定已知浓度的标准样品

需严格控制样品量，以保证校正因子的准确性

### 13. 提高分析准确性

14. 室心阴极灯发出的特征光谱是特定元素的共振发射线，不同元素的光谱特性不同。

15. 红外光谱来源于分子振动和转动能级的跃迁，其分布是在一定范围内的，而非离散的。

16. 水分子具有极性，能吸收红外光，故水汽会对红外光谱测定产生影响。

17. 受热容易分解的样品和难气化的样品

18. 微量元素：原子光谱法

食品添加剂：液相色谱法

19. 官能团不同 → 利用红外光谱法区分