

### 第3章 酸、碱和离子平衡

#### 第3章习题: 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 15, 17, 18, 20, 21

2. 在某温度下  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  蚁酸( $\text{HCOOH}$ )溶液的解离度为 2%, 试求该温度时蚁酸的解离常数。

解:  $\because \alpha \approx \sqrt{\frac{K^\ominus}{c}}$ ,  $\therefore K^\ominus = \alpha^2 c = (2\%)^2 \times 0.50 = 2.00 \times 10^{-4}$

3. 计算  $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  次氯酸( $\text{HClO}$ )溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$  的浓度和次氯酸的解离度。

解: 查表得:  $K_a^\ominus(\text{HClO}) = 2.88 \times 10^{-8}$

$$\because c / K_a^\ominus = 0.05 / 2.88 \times 10^{-8} = 1.74 \times 10^6 > 500$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c^\ominus = \sqrt{K_a^\ominus \cdot c} = \sqrt{2.88 \times 10^{-8} \cdot 0.05} = 3.79 \times 10^{-5}$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3.79 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\alpha = c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c_{\text{HClO}} = \frac{3.79 \times 10^{-5}}{0.05} \times 100\% = 7.58 \times 10^{-2}\%$$

5. 已知氨水溶液的浓度为  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

① 求该溶液中的  $\text{OH}^-$  的浓度及 pH 值。

② 在上述 100 mL 溶液中加入 1.07g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体(忽略体积变化), 求所得溶液的  $\text{OH}^-$  的浓度及 pH 值。

比较①、②计算结果, 说明了什么?

解: ① 查表得:  $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.74 \times 10^{-5}$

$$\because c / K_b^\ominus = 0.20 / 1.74 \times 10^{-5} > 500$$

$$\therefore c_{\text{OH}^-} / c^\ominus = \sqrt{c K_b^\ominus} = \sqrt{0.20 \times 1.74 \times 10^{-5}} = 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg c_{\text{OH}^-}) = 11.27$$

- ② 设加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体后, 溶液中  $\text{OH}^-$  的浓度为  $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ :

溶液中  $\text{NH}_4^+$  的浓度为  $1.07\text{g} / 53.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} / 0.1\text{L} = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
初始浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.20				0.2		
平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.20 - x$				$0.20 + x$		$x$

$$K_b^\ominus(\text{NH}_3) = \frac{(c_{\text{NH}_4^+} / c^\ominus) \cdot (c_{\text{OH}^-} / c^\ominus)}{c_{\text{NH}_3} / c^\ominus} = \frac{x(x + 0.20)}{0.20 - x} = 1.74 \times 10^{-5}$$

解得:  $x=1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH}=14-\text{pOH}=14-(-\lg c_{\text{OH}^-})=9.24$

比较①、②计算结果, 说明由于同离子效应, 使  $\text{NH}_3$  的解离度下降。

7. 试计算  $25^\circ\text{C}$  时  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{CO}_3$  溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度和 pH 值。

解: 查得  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的两步解离常数分别为:  $K_{\text{a}_1}^\ominus=4.36 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\text{a}_2}^\ominus=4.68 \times 10^{-11}$

由于  $K_{\text{a}_1}^\ominus \gg K_{\text{a}_2}^\ominus$ , 所以溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$  主要来自于一级解离。

又  $\because c_{\text{H}_2\text{CO}_3} / K_{\text{a}_1}^\ominus = 0.1 / 4.36 \times 10^{-7} > 500$

$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c^\ominus = \sqrt{K_{\text{a}_1}^\ominus \cdot c} = \sqrt{4.36 \times 10^{-7} \cdot 0.10} = 2.09 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3.68$

8. 计算下列各种溶液的 pH 值:

①  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ ; ②  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ ; ③  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ ; ④  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$

解: ① 查表得:  $K_{\text{b}}^\ominus(\text{NH}_3)=1.74 \times 10^{-5}$

$\because c / K_{\text{b}}^\ominus = 0.20 / 1.74 \times 10^{-5} > 500$

$\therefore c_{\text{OH}^-} / c^\ominus = \sqrt{c K_{\text{b}}^\ominus} = \sqrt{0.20 \times 1.74 \times 10^{-5}} = 1.87 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH}=14-\text{pOH}=14-(-\lg c_{\text{OH}^-})=11.27$

② 查表得:  $K_{\text{a}}^\ominus(\text{HAc})=1.75 \times 10^{-5}$

$K_{\text{Ac}^-}^\ominus = \frac{K_{\text{w}}^\ominus}{K_{\text{HAc}}^\ominus} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.72 \times 10^{-10}$

$\because c / K_{\text{b}}^\ominus = 0.10 / 5.72 \times 10^{-10} > 500$

$\therefore c_{\text{OH}^-} / c^\ominus = \sqrt{c K_{\text{b}}^\ominus} = \sqrt{0.10 \times 5.72 \times 10^{-10}} = 7.56 \times 10^{-6}$

$c_{\text{OH}^-} = 7.56 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH}=14-\text{pOH}=14-(-\lg c_{\text{OH}^-})=8.88$

③ 查表得:  $K_{\text{a}}^\ominus(\text{HAc})=1.75 \times 10^{-5}$

$$\therefore c / K_a^\theta = 0.10 / 1.75 \times 10^{-5} = 5.71 \times 10^3 > 500$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c^\theta = \sqrt{K_a^\theta \cdot c} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \cdot 0.10} = 1.32 \times 10^{-3}$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2.88$$

④ 查表得:  $K_b^\theta(\text{NH}_3) = 1.74 \times 10^{-5}$

$$K_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_{\text{NH}_3}^\theta} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}} = 5.75 \times 10^{-10}$$

$$\therefore c / K_a^\theta = 0.10 / 5.75 \times 10^{-10} > 500$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c^\theta = \sqrt{K_a^\theta \cdot c} = \sqrt{5.75 \times 10^{-10} \cdot 0.10} = 7.58 \times 10^{-6}$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 7.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 5.12$$

9. 取 50mL 0.10 mol·L<sup>-1</sup> 某一元弱酸溶液, 与 20mL 0.10 mol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液相混合, 将混合液稀释至 100mL, 测得此溶液的 pH 值为 5.25, 求此一元弱酸的解离常数。

$$\text{解: } c_{\text{HA}} = \frac{50 \times 0.10}{100} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{KOH}} = \frac{20 \times 0.10}{100} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{HA 过量, } c_{\text{HA}} = \frac{30 \times 0.10}{100} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{A}^-} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

组成 HA—A<sup>-</sup> 缓冲体系:  $\text{pH} = \text{p}K_a^\theta - \lg \frac{c_{\text{HA}} / c^\theta}{c_{\text{A}^-} / c^\theta}$ , 则

$$\text{p}K_a^\theta = \lg \frac{c_{\text{HA}} / c^\theta}{c_{\text{A}^-} / c^\theta} + \text{pH} = \lg \frac{0.03}{0.02} + 5.25 = 5.43$$

$$K_a^\theta(\text{HA}) = 3.75 \times 10^{-6}$$

10. 计算下列溶液的 pH 值:

① 20mL 0.10 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 和 10mL 0.10 mol·L<sup>-1</sup> HCl 混合;

② 20mL 0.10 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 和 20mL 0.10 mol·L<sup>-1</sup> HCl 混合;

③ 20mL 0.10 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 和 30mL 0.10 mol·L<sup>-1</sup> HCl 混合。

解：①  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HCl}$  混合后， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  过量，组成缓冲体系： $\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$ ，

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{20 \times 0.10 - 10 \times 0.10}{30} = \frac{1}{30} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c_{\text{NH}_4^+} = \frac{10 \times 0.10}{30} = \frac{1}{30} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad \text{则：}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta - \lg \frac{c_{\text{NH}_4^+} / c^\theta}{c_{\text{NH}_3} / c^\theta}$$

$$\text{查表得：} K_b^\theta(\text{NH}_3) = 1.74 \times 10^{-5}, \quad K_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_{\text{NH}_3}^\theta} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}} = 5.75 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta - \lg \frac{c_{\text{NH}_4^+} / c^\theta}{c_{\text{NH}_3} / c^\theta} = -\lg 5.75 \times 10^{-10} - \lg 1 = 9.24$$

$$\text{② } \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 和 } \text{HCl} \text{ 等量混合，生成 } \text{NH}_4\text{Cl}, \quad c_{\text{NH}_4^+} = \frac{20 \times 0.10}{40} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

$$\because c / K_{\text{NH}_4^+}^\theta = 0.05 / 5.75 \times 10^{-10} > 500$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} / c^\theta = \sqrt{K_a^\theta \cdot c} = \sqrt{5.75 \times 10^{-10} \cdot 0.05} = 5.36 \times 10^{-6}$$

$$\therefore c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 5.36 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 5.27$$

$$\text{③ } \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 和 } \text{HCl} \text{ 混合后，HCl 过量，} c_{\text{HCl}} = c_{\text{H}^+} = \frac{30 \times 0.10 - 20 \times 0.10}{50} = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1.699$$

12. ① 将  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$   $50 \text{ mL}$  和  $0.450 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$   $100 \text{ mL}$  混合，计算所得溶液的 pH 值。

② 若在上述溶液中加入  $1.0 \text{ mL } 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$ ，问 pH 值有何变化？

解：① 混合后  $\text{NH}_4\text{Cl}$  过量，组成  $\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$  缓冲体系。

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{0.30 \times 50}{150} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c_{\text{NH}_4^+} = \frac{100 \times 0.450 - 50 \times 0.30}{150} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad \text{则：}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta - \lg \frac{c_{\text{NH}_4^+} / c^\theta}{c_{\text{NH}_3} / c^\theta}$$

$$\text{查表得：} K_b^\theta(\text{NH}_3) = 1.74 \times 10^{-5}, \quad K_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\theta = \frac{K_w^\theta}{K_{\text{NH}_3}^\theta} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}} = 5.75 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta - \lg \frac{c_{\text{NH}_4^+} / c^\theta}{c_{\text{NH}_3} / c^\theta} = -\lg 5.75 \times 10^{-10} - \lg 2 = 8.94$$

② 加入  $1.0\text{mL } 2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$  后,  $c_{\text{HCl}} = \frac{1.0 \times 2.0}{150} = 0.0133 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$c_{\text{NH}_3 \downarrow} = 0.10 - 0.0133 = 0.0867 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{NH}_4^+ \uparrow} = 0.20 + 0.0133 = 0.2133 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta - \lg \frac{c_{\text{NH}_4^+} / c^\theta}{c_{\text{NH}_3} / c^\theta} = -\lg 5.75 \times 10^{-10} - \lg \frac{0.2133}{0.0867} = 8.85$$

13. 欲配制  $250 \text{ mL}$   $\text{pH}$  值为  $5.0$  且含有  $\text{Ac}^-$  离子浓度为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的缓冲溶液, 需加入  $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc}$  溶液多少毫升?  $\text{NaAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  多少克?

解: 设需加入  $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc}$  溶液  $V$  毫升:

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta - \lg \frac{c_{\text{HAc}} / c^\theta}{c_{\text{Ac}^-} / c^\theta} = -\lg 1.75 \times 10^{-5} - \lg \frac{6.0V / 250}{0.5} = 5.0$$

$$\text{解得 } V = 11.90 \text{ mL}, \quad m_{\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 0.5 \times 250 \times 10^{-3} \times 136 = 17.0 \text{ g}$$

15. 根据  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶度积, 计算(在  $25^\circ\text{C}$  时):

- ① 在水中的溶解度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ );
- ② 在饱和溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  离子的浓度;
- ③  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  离子的浓度;
- ④  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$  溶液中的溶解度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

解: ① 设  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水中的溶解度为  $s \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 则溶液中  $c_{\text{Mg}^{2+}} = s$ ,  $c_{\text{OH}^-} = 2s$

$$\because (c_{\text{Mg}^{2+}} / c^\theta) \cdot (c_{\text{OH}^-} / c^\theta)^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = K_{\text{sp}, \text{Mg}(\text{OH})_2}^\theta = 5.61 \times 10^{-12}$$

$$\therefore s = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

② 在饱和溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  离子的浓度分别为  $1.12 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $2.24 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

③ 设  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  离子的浓度为  $s$ , 则溶液中  $\text{OH}^-$  离子的浓度为  $(2s + 0.01)$ :

$$\because (c_{\text{Mg}^{2+}} / c^\theta) \cdot (c_{\text{OH}^-} / c^\theta)^2 = K_{\text{sp}, \text{Mg}(\text{OH})_2}^\theta = 5.61 \times 10^{-12}$$

即:  $s \cdot (2s+0.01)^2 \approx s \cdot 0.01^2 = 5.61 \times 10^{-12}$ , 解得  $s = 5.61 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- ④ 设  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$  溶液中的溶解度为  $s$ , 则溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度为  $(s+0.010)$ ,  $\text{OH}^-$  离子的浓度为  $2s$ :

$$\therefore (c_{\text{Mg}^{2+}}/c^\theta) \cdot (c_{\text{OH}^-}/c^\theta)^2 = K_{\text{sp}, \text{Mg}(\text{OH})_2}^\theta = 5.61 \times 10^{-12}$$

即:  $(s+0.010) \cdot (2s)^2 \approx 4s^2 \cdot 0.01 = 5.61 \times 10^{-12}$ , 解得  $s = 1.18 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

17. 通过计算说明下列情况有无沉淀产生?

- ① 等体积混合  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$

- ② 混合  $20 \text{ mL } 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$  溶液和  $30 \text{ mL } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,

- ③ 在  $100 \text{ mL } 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  溶液中溶入  $\text{NH}_4\text{Cl } 0.535 \text{ g}$ 。

解: ① 等体积混合后  $c_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{0.01}{2} = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c_{\text{I}^-}$

$$(c_{\text{Pb}^{2+}}/c^\theta) \cdot (c_{\text{I}^-}/c^\theta)^2 = (0.0050)^3 = 1.25 \times 10^{-7} > K_{\text{sp}, \text{PbI}_2}^\theta = 9.8 \times 10^{-9}$$

$\therefore$  有  $\text{PbI}_2$  沉淀产生。

- ② 混合后,  $c_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{20 \times 0.050}{50} = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{30 \times 0.5}{50} = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$(c_{\text{Ba}^{2+}}/c^\theta) \cdot (c_{\text{CO}_3^{2-}}/c^\theta)^2 = 0.020 \times 0.30 = 6.0 \times 10^{-3} > K_{\text{sp}, \text{BaCO}_3}^\theta = 2.58 \times 10^{-9}$$

$\therefore$  有  $\text{BaCO}_3$  沉淀产生。

- ③  $c_{\text{Ag}^+} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c_{\text{Cl}^-} = \frac{0.535/53.5}{0.1} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$(c_{\text{Ag}^+}/c^\theta) \cdot (c_{\text{Cl}^-}/c^\theta)^2 = 0.010 \times 0.10 = 1.0 \times 10^{-3} > K_{\text{sp}, \text{AgCl}}^\theta = 1.77 \times 10^{-10}$$

$\therefore$  有  $\text{AgCl}$  沉淀产生。

18. 将  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液与  $\text{NaI}$  溶液混合, 设混合液中  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  的浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问:

- ① 当混合溶液中  $\text{I}^-$  的浓度多大时, 开始生成沉淀?

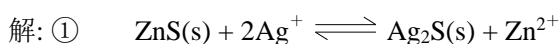
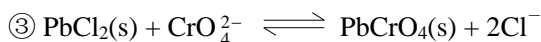
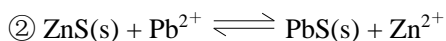
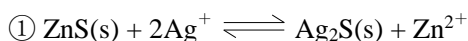
- ② 当混合溶液中  $\text{I}^-$  的浓度为  $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 残留于溶液中的  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度为多少?

解: ① 开始生成沉淀, 即:  $K_{\text{sp}, \text{PbI}_2}^\theta = 9.8 \times 10^{-9} = (c_{\text{Pb}^{2+}}/c^\theta) \cdot (c_{\text{I}^-}/c^\theta)^2$

$$c_{\text{Cl}^-} = \sqrt{9.8 \times 10^{-9} / 0.20} = 2.21 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

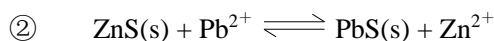
$$\textcircled{2} c_{\text{Pb}^{2+}} / c^\ominus = K_{\text{sp}, \text{PbI}_2}^\ominus / (c_{\text{I}^-} / c^\ominus)^2 = 9.8 \times 10^{-9} / (6.0 \times 10^{-2})^2 = 2.72 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

20. 试计算下列沉淀转化的平衡常数:



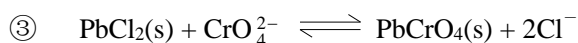
$$K^\ominus = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\alpha\text{-ZnS})}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{S})} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{6.3 \times 10^{-50}} = 2.54 \times 10^{25}$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\beta\text{-ZnS})}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{S})} = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{6.3 \times 10^{-50}} = 4.0 \times 10^{27}$$



$$K^\ominus = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\alpha\text{-ZnS})}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbS})} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{8.0 \times 10^{-28}} = 2.00 \times 10^3$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\beta\text{-ZnS})}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbS})} = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{8.0 \times 10^{-28}} = 3.1 \times 10^5$$



$$K^\ominus = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbCl}_2)}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbCrO}_4)} = \frac{1.70 \times 10^{-5}}{2.8 \times 10^{-13}} = 6.07 \times 10^7$$

21. 在  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  镁盐溶液中, 加入等体积  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水, 问能否产生  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀?

需在每升氨水中再加入多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 才能恰好不产生沉淀?

解:  $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{0.50}{2} = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NH}_3] = \frac{0.10}{2} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的解离平衡:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c \cdot K_{\text{b}}^\ominus} = 9.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0.25 \times (9.4 \times 10^{-4})^2 = 2.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$$

$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , 溶液中能产生  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀。

要使恰好不产生沉淀:

根据  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶解:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

平衡时各组分的浓度  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  0.25      0.05

$$\therefore K^{\ominus} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{(K_{\text{NH}_3}^{\ominus})^2} = \frac{0.25 \times (0.05)^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{5.61 \times 10^{-12}}{(1.78 \times 10^{-5})^2}$$

$$\therefore [\text{NH}_4^+] = 0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

每升  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶液中加入的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  量:  $2 \times 0.18 \times 53.5 = 19.3 \text{ g}$ 。