

## 第二章 稀溶液依数性 练习题

### 一、是非题 (共10题)

1. 溶液的沸点是指溶液沸腾温度不变时的温度。 ( )
2. 溶液与纯溶剂相比沸点升高、凝固点降低是由于溶剂摩尔分数减小引起的。 ( )
3. 等物质的量硝酸钾和碳酸钾分别加入等量的水中, 该两溶液的蒸汽压下降值相等。 ( )
4. 凡是浓度相等的溶液都是等渗溶液。 ( )
5. 溶液的蒸汽压下降和沸点升高仅适用于难挥发的非电解质溶质, 而凝固点降低及渗透压则不受此限制。 ( )
6. 电解质浓溶液也有依数性变化规律, 但不符合拉乌尔定律的定量关系。 ( )
7. 一定量的电解质加入纯水中, 此溶液的沸点一定高于 $100^{\circ}\text{C}$ , 但无法定律计算。 ( )
8. 任何两种溶液用半透膜隔开, 都有渗透现象发生。 ( )
9. 分散质粒子大小在合适的范围内, 高度分散在液体介质中就能形成稳定的溶胶。 ( )
10.  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 三种电解质对负溶胶的聚沉值依次减小。 ( )

### 二、选择题 (共11题)

1. 以下论述正确的是 -----  
-- ( )  
(A) 饱和溶液一定是浓溶液  
(B) 甲醇是易挥发性液体, 溶于水后水溶液凝固点不能降低  
(C) 强电解质溶液的活度系数皆小于1  
(D) 质量摩尔浓度数值不受温度变化
2. 已知乙醇和苯的密度分别为 $0.800 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和 $0.900 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 若将 $86.3 \text{ cm}^3$  乙醇和 $901 \text{ cm}^3$  苯互溶, 则此溶液中乙醇的质量摩尔浓度为-----  
----- ( )  
(A)  $1.52 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (B)  $1.67 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   
(C)  $1.71 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (D)  $1.85 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
3.  $2.5 \text{ g}$  某聚合物溶于  $100 \text{ cm}^3$  水中,  $20^{\circ}\text{C}$  时的渗透压为  $100 \text{ Pa}$ , 则该聚合物的相对分子质量是-----  
----- ( )  
(A)  $6.1\times 10^2$  (B)  $4.1\times 10^4$  (C)  $6.1\times 10^5$  (D)  $2.2\times 10^6$
4.  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  蔗糖的水溶液、 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  乙醇的水溶液和  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  乙醇的苯溶液, 这三种溶液具有相同的性质是 -----  
----- ( )

- (A) 渗透压 (B) 凝固点  
(C) 沸点 (D) 以上三种性质都不相同

5. 1.17 % 的 NaCl 溶液产生的渗透压接近于-----  
--( )

(相对原子质量: Na 23, Cl 35.5)

- (A) 1.17 % 葡萄糖溶液 (B) 1.17 % 蔗糖溶液  
(C)  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  葡萄糖溶液 (D)  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  蔗糖溶液

6. 同温同浓度的下列水溶液中, 使溶液沸点升高最多的溶质是-----  
--( )

- (A)  $\text{CuSO}_4$  (B)  $\text{K}_2\text{SO}_4$   
(C)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (D)  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

7. 要使溶液的凝固点降低  $1.00^\circ\text{C}$ , 必须向 200 g 水中加入  $\text{CaCl}_2$  的物质的量是  
(水的  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )-----  
------( )

- (A) 1.08 mol (B) 0.108 mol (C) 0.0540 mol (D) 0.0358 mol

8. 某难挥发非电解质稀溶液的沸点为  $100.400^\circ\text{C}$ , 则其凝固点为 -----  
--( )

(水的  $K_b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

- (A)  $-0.110^\circ\text{C}$  (B)  $-0.400^\circ\text{C}$  (C)  $-0.746^\circ\text{C}$  (D)  $-1.45^\circ\text{C}$

9. 与纯溶剂相比, 溶液的蒸气压-----  
---( )

- (A) 一定降低  
(B) 一定升高  
(C) 不变  
(D) 需根据实际情况做出判断, 若溶质是挥发性很大的化合物就不一定降低

10.  $60^\circ\text{C}$  时, 180 g 水中溶有 180 g 葡萄糖, 已知  $60^\circ\text{C}$  时水的蒸气压为 19.9 kPa,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  的相对分子质量为 180, 则此水溶液的蒸气压应为-----  
------( )

- (A) 1.81 kPa (B) 9.95 kPa (C) 15.9 kPa (D) 18.1 kPa

11. 若氨水的质量摩尔浓度为  $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 则其中  $\text{NH}_3$  的摩尔分数为-----  
--( )

- (A)  $\frac{m}{1000/18}$  (B)  $\frac{m}{[(1000-17m)/18]+m}$   
(C)  $\frac{m}{(1000/18) + m}$  (D) 不确定

### 三、填空题 (共 8 题)

1. (2 分)

体温为  $37^{\circ}\text{C}$  时, 血液的渗透压为  $775\text{ kPa}$ , 此时与血液具有相同渗透压的葡萄糖(相对分子质量为 180)静脉注射液的浓度应为  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

2. (2 分)

当  $13.1\text{ g}$  未知难挥发非电解质溶于  $500\text{ g}$  苯中, 溶液凝固点下降了  $2.3\text{ K}$ , 已知苯的  $K_f = 4.9\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则该溶质的相对分子质量为。

3. (2 分)

在  $100\text{ g}$  水中溶有  $4.50\text{ g}$  某难挥发非电解质, 于  $-0.465^{\circ}\text{C}$  时结冰, 则该溶质的摩尔质量为 (已知水的  $K_f = 1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。

4. (2 分)

樟脑的熔点是  $178.0^{\circ}\text{C}$ , 取某有机物晶体  $0.0140\text{ g}$ , 与  $0.201\text{ g}$  樟脑熔融混合(已知樟脑的  $K_f = 40.0\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 测定其熔点为  $162.0^{\circ}\text{C}$ , 此物质的摩尔质量为。

5. (2 分)

$2.6\text{ g}$  某非挥发性溶质溶解于  $62.5\text{ g}$  水中, 该溶液的沸点为  $100.78^{\circ}\text{C}$ , 已知  $\text{H}_2\text{O}$  的

$K_b = 0.51\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 该溶质的摩尔质量为。

6. (2 分)

若  $37^{\circ}\text{C}$  时人体眼睛的渗透压为  $770\text{ kPa}$ , 则所用眼药水的总浓度(假定溶质全是非电解质)应为  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

7. (2 分)

对下列几种水溶液, 按其凝固点由低到高的排列顺序是。

(1)  $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$       (2)  $1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

(3)  $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ NaCl}$       (4)  $1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ NaCl}$

(5)  $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ CaCl}_2$       (6)  $0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ HAc}$

8. (2 分)

若萘( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ )的苯溶液中, 萘的摩尔分数为  $0.100$ , 则该溶液的质量摩尔浓度为。

### 四、计算题 (共 7 题)

1. (10 分)

某浓度的蔗糖溶液在  $-0.250^{\circ}\text{C}$  时结冰. 此溶液在  $25.0^{\circ}\text{C}$  时的蒸气压为多少? 渗透压为多少? (已知纯水在  $25^{\circ}\text{C}$  时的蒸气压为  $3130\text{ Pa}$ , 水的凝固点下降常数为  $1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

2. (10 分)

某非电解质  $6.89\text{ g}$  溶于  $100\text{ g}$  水中, 将溶液分成两份, 一份测得凝固点为  $-1.00^{\circ}\text{C}$ , 另一份测得渗透压在  $0^{\circ}\text{C}$  时为  $1.22\times 10^3\text{ kPa}$ 。根据凝固点下降实验求该物质相对分子质量, 并判断渗透压实验是否基本准确? (水的  $K_f = 1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

3. (10 分)

称取某碳氢化合物  $3.20\text{ g}$ , 溶于  $50.0\text{ g}$  苯 ( $K_f = 5.12\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 中, 测得溶液的凝固点比纯苯下降了  $0.256^{\circ}\text{C}$ 。

(1) 计算该碳氢化合物的摩尔质量;

(2) 若上述溶液在  $25^{\circ}\text{C}$  时的密度为  $0.920\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 计算溶液的渗透压。

4. (10 分)

临床上用的葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 等溶液的凝固点降低值为  $0.543^{\circ}\text{C}$ , 溶液的密度为  $1.085\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。试求此葡萄糖溶液的质量分数和  $37^{\circ}\text{C}$  时人体血液的渗透压为多少? (水的  $K_f = 1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

5. (10 分)

已知  $10.0\text{ g}$  葡萄糖(相对分子质量  $180$ )溶于  $400\text{ g}$  乙醇(相对分子质量  $60.0$ ), 乙醇沸点升高了  $0.143^{\circ}\text{C}$ , 而某有机物  $2.00\text{ g}$  溶于  $100\text{ g}$  乙醇时, 其沸点升高了  $0.125^{\circ}\text{C}$ , 在  $20^{\circ}\text{C}$  乙醇的蒸气压为  $5851\text{ Pa}$ 。

试求 (1) 该有机物的摩尔质量是多少?

(2) 在  $20^{\circ}\text{C}$  该有机物乙醇溶液的蒸气压是多少?

6. (5 分)

$\text{KNO}_3$  在  $373\text{ K}$  和  $293\text{ K}$  时的溶解度分别为  $246\text{ g}/(100\text{ g 水})$  和  $32\text{ g}/(100\text{ g 水})$ 。现有  $9.9\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ KNO}_3$  溶液  $100\text{ g}$  从  $373\text{ K}$  冷却至  $293\text{ K}$ , 将析出固体  $\text{KNO}_3$  多少克?

(相对原子质量:  $\text{K } 39, \text{N } 14$ )

7. (10 分)

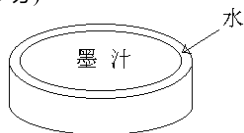
取  $2.67\text{ g}$   $\text{AlBr}_3$  溶于  $200\text{ g}$  水中, 测得溶液的凝固点为  $-0.372^{\circ}\text{C}$ ;  $0.753\text{ g}$   $\text{BBr}_3$  溶于  $50.0\text{ g}$  水中, 测得此溶液的凝固点为  $-0.112^{\circ}\text{C}$ 。通过计算判断这两种盐在水中的电离情况。(水的  $K_f = 1.86\text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 相对原子质量:  $\text{B } 11; \text{Al } 27; \text{Br } 80$ 。)

## 五、问答题 (共 2题 )

1. (5 分)

乙二醇的沸点是  $197.9^{\circ}\text{C}$  , 乙醇的沸点是  $78.3^{\circ}\text{C}$  , 用作汽车散热器水箱中的防冻剂, 哪一种物质较好? 请简述理由。

2. (5 分)



有一种称“墨海”的带盖砚台, 其结构如图所示, 当在砚台中加入墨汁, 在外圈加入清水, 并盖严, 经足够长的时间, 砚中发生了什么变化? 请写出现象并解释原因。如果告诉你所需要的各种数据, 能否通过计算来说明, 为什么?

## 第一章 溶液 练习题 (答案)

### 一、是非题 (共10题)

1. 错 2. 对 3. 错 4. 错 5. 对 6. 对 7. 错 8. 错 9. 错 10. 错

### 二、选择题 (共11题)

1. (D) 2. (D) 3. (C) 4. (D) 5. (D) 6. (C) 7. (D) 8. (D) 9. (D) 10. (D)

11. (C)

### 三、填空题 (共 8题)

1. (2 分) 54.2

2. (2 分) 56

3. (2 分)  $180\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. (2 分)  $174\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

5. (2 分)  $27\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

6. (2 分) 0.299

7. (2 分) (4) (2) (5) (3) (6) (1)

8. (2 分)  $1.42 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

#### 四、计算题 (共 8 题)

1. (10 分)

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$m = \Delta T_f / K_f = 0.250 / 1.86 = 0.134 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

$$\text{蔗糖的摩尔分数: } 0.134 / (0.134 + 1000 / 18.0) = 0.00241$$

$$\Delta p = p_{\text{水}}^0 \cdot x_{\text{质}} = 3130 \times 0.00241 = 7.54 \text{ (Pa)}$$

$$p_{\text{溶液}} = 3130 - 7.5 = 3122 \text{ (Pa)}$$

$$\text{或 } p_{\text{溶液}} = 3130 \times 0.998 = 3122 \text{ (Pa)}$$

$$\text{设 } c \approx m$$

$$p = cRT = 0.134 \times 8.31 \times 298 = 332 \text{ (kPa)}$$

2. (10 分)

$$\Delta T_f = K_f m = K_f \times \frac{W}{M \times 100} \times 1000$$

$$M = \frac{K_f \times W \times 1000}{\Delta T_f \times 100} = \frac{1.86 \times 6.89 \times 10.0}{1.00} = 128 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

该物质相对分子质量为 128。

$$p = cRT \gg mRT = \frac{W}{M \times 100} \times 1000 RT$$

$$= \frac{6.89}{128 \times 100} \times 1000 \times 8.31 \times 273 = 1.22 \times 10^3 \text{ (kPa)}$$

因计算值与实验值相等, 说明渗透压实验基本准确。

3. (10 分)

$$(1) \Delta T_f = K_f m$$

$$0.256 = 5.12 \times \frac{3.20}{M} \times \frac{1000}{50.0} \quad M = 1.28 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) p = cRT = \frac{3.20 / 1280}{(50.0 + 3.20) / 0.920} \times 1000 \times 8.31 \times 298 = 107 \text{ (kPa)}$$

4. (10 分)

$$D_{T_f} = K_f m$$

$$0.543$$

$$m = \frac{0.543}{1.86} = 0.292 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O)}$$

$$\text{溶液的质量分数为: } \frac{0.292 \times 180}{1000 + 0.292 \times 180} \times 100\% = 4.99\%$$

$$c = \frac{0.292}{(1000 + 0.292 \times 180)/1.085} \times 1000 = 0.301 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$p = cRT = 0.301 \times 8.31 \times (273 + 37) = 775 \text{ (kPa)}$$

5. (10 分)

(1) 由  $D_{T_f} = K_f m$  先计算乙醇的  $K_b$ , 然后再计算有机物摩尔质量  $M$ 。

$$0.143 = K_b \times \frac{10.0}{180} \times \frac{1000}{400} \quad K_b = 1.03 \text{ (K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$0.125 = 1.03 \times \frac{2.00}{M} \times \frac{1000}{100} \quad M = 165 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

(2) 乙醇溶液的蒸气压  $p = p^0 x$

$$p = 5851 \times \frac{100/60.0}{(100/60.0) + (2.00/165)} = 5.81 \times 10^3 \text{ (Pa)}$$

6. (5 分)

$\text{KNO}_3$  的摩尔质量为  $39 + 14 + 48 = 101 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{KNO}_3$  溶液浓度为  $9.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 在  $1000 \text{ g}$  水中  $\text{KNO}_3$  含量为:  $9.9 \times 101 = 1000 \text{ (g)}$ , 即  $100 \text{ g}$  这种溶液中含  $\text{KNO}_3$   $50 \text{ g}$ , 水  $50 \text{ g}$ , 它在  $373 \text{ K}$  时不饱和, 但冷却到  $293 \text{ K}$  时,  $\text{KNO}_3$  的析出量为:  $50 - 16 = 34 \text{ (g)}$ 。

7. (10 分)

$$D_{T_f} \quad 0.372$$

$$\text{AlBr}_3: m_{\text{测}} = \frac{K_f}{1.86} = \frac{0.267 \times 1000}{1.86} = 0.200 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

$$m_{\text{计}} = \frac{267 \times 200}{1.86} = 0.0500 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

$$m_{\text{测}} = 4m_{\text{计}}$$

$\text{AlCl}_3$  在此溶液中完全电离。

$$D_{T_f}' = 0.112$$

$$BBr_3: m_{\text{测}}' = \frac{K_f}{0.753 \times 1000} = \frac{1.86}{0.753 \times 1000} = 0.0602 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$m_{\text{计}}' = \frac{251 \times 50.0}{251 \times 50.0} = 0.0600 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$m_{\text{测}}' \cong m_{\text{计}}'$$

$BBr_3$ 在此溶液中不电离。

## 五、问答题 (共 2 题)

1. (5 分)

用乙二醇较好。因为它的沸点高, 难挥发。而乙醇的沸点比水低, 在汽车行驶时, 当散热器水箱受热后, 溶液中的乙醇先挥发, 容易着火。

2. (5 分)

砚中外圈水干枯, 砚台中墨汁变淡。因为墨汁是浓的溶液和悬浊液的混合物, 其蒸气压比纯溶剂水的蒸气压低, 为此水不断蒸发并溶入墨汁中, 直至蒸发完, 致使墨汁变淡。

不能通过计算说明, 因为墨汁为浓液体, 而Raoult公式只能对难挥发非电解质的稀溶液。

## 第三章 电解质溶液

### 一、是非题

[1] 弱酸的标准解离常数愈大, 其解离度一定也愈大。 ( )

[2] 如果将NaOH及NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O溶液均稀释一倍, 则两溶液中c(OH<sup>-</sup>)均减小到原来的二分之一。 ( )

[3] 因为难溶盐类在水中的溶解度很小, 所以它们都是弱电解质。 ( )

[4] 根据酸碱质子理论, 对于反应HCN + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + CN<sup>-</sup>来说, H<sub>2</sub>O和CN<sup>-</sup>都是碱。 ( )

[5] 计算H<sub>2</sub>S饱和溶液的c(H<sup>+</sup>)时, 可只按K<sub>a1</sub><sup>⊖</sup>(H<sub>2</sub>S)计算。因此, 当H<sub>2</sub>S溶液中加入Na<sub>2</sub>S时, 将不改变H<sub>2</sub>S溶液中的c(H<sup>+</sup>)。 ( )

### 二、选择题



[1] pH = 2.00的溶液与pH = 5.00的溶液,  $c(\text{H}^+)$ 之比为 ( )。

(A) 10; (B) 1000; (C) 2; (D) 0.5。

[2] pH = 1.00的HCl溶液和pOH = 13.00的HCl溶液等体积混合后, 溶液的pH值为 ( )。

(A) 1.00; (B) 13.00; (C) 7.00; (D) 6.00。

[3] 通常, 在HAc (aq)平衡组成计算中, 常取 $K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$ , 是因为 ( )。

(A)  $K_{\text{a}}^{\ominus}$ 与温度无关;

(B) 实验都是在25°C条件下进行的;

(C) 温度为25°C, 溶液浓度为1.0 mol·L<sup>-1</sup>时,  $K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$ ;

(D)  $K_{\text{a}}^{\ominus}$ 随温度变化不明显。

[4] 某一弱碱强酸盐MA, 其标准水解常数 $K_{\text{h}}^{\ominus} = 1.0 \times 10^{-9}$ , 则相应弱碱的标准解离常数 $K_{\text{b}}^{\ominus}$ 为 ( )。

(A)  $1.0 \times 10^{-23}$ ; (B)  $1.0 \times 10^{-5}$ ; (C)  $1.0 \times 10^{-9}$ ; (D)  $1.0 \times 10^{-14}$ 。

[5] 已知:  $K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HCN}) = 6.2 \times 10^{-10}$ , 则NaCN的标准水解常数为 ( )。

(A)  $1.6 \times 10^{-6}$ ; (B)  $6.2 \times 10^{-10}$ ; (C)  $6.2 \times 10^{-24}$ ; (D)  $1.6 \times 10^{-5}$ 。

[6] 下列各种盐在水溶液中水解但不生成沉淀的是 ( )。

(A) SnCl<sub>2</sub>; (B) SbCl<sub>3</sub>; (C) Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; (D) NaNO<sub>2</sub>。

[7] 在HAc溶液中, 加入适量NH<sub>4</sub>Ac来抑制HAc的解离, 这种作用为 ( )。

(A) 缓冲作用; (B) 同离子效应; (C) 盐效应; (D) 稀释作用。

[8] 下列溶液中, pH值最大的是 ( )。

(A) 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HAc溶液中加入等体积的0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl;

(B) 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HAc溶液中加入等体积的0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH;

(C) 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HAc溶液中加入等体积的蒸馏水;

(D) 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HAc溶液中加入等体积的0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaAc。

[9] 根据酸碱质子理论, 下列叙述中错误的是 ( )。

(A) 同一种物质既可作为酸又可作为碱的为两性物质;

(B) 质子理论适用于水溶液和一切非水溶液;

(C) 化合物中没有盐的概念;

(D) 酸可以是中性分子和阴离子、阳离子。

[10] 醋酸在液氨和液态HF中分别是 ( )。

- (A) 弱酸和强碱； (B) 强酸和强碱；  
(C) 强酸和弱碱； (D) 弱酸和强酸

[11] Debye 和 Huckel 提出了离子相互作用的离子氛理论。离子氛的实质是 ( )。

- (A) 离子间的静电作用力； (B) 分子间力；  
(C) 离子极化力； (D) 弱的共价键。

[12] 向含有 AgCl (s) 的饱和 AgCl 溶液中加入水，下列叙述正确的是 ( )。

- (A) AgCl 的溶解度增大； (B) AgCl 的溶解度、 $K_{sp}$  均不变；  
(C)  $K_{sp}$  (AgCl) 增大； (D) AgCl 的溶解度、 $K_{sp}$  均增大。

[13] 在 BaSO<sub>4</sub> 饱和溶液中，加入 Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> (s)，达平衡时 ( )。

- (A)  $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$ ；  
(B)  $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = [K_{sp}(\text{BaSO}_4)]^{1/2}$ ；  
(C)  $c(\text{Ba}^{2+})^1 c(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $[c(\text{Ba}^{2+}) / c^\ominus] \cdot [c(\text{SO}_4^{2-}) / c^\ominus] = K_{sp}(\text{BaSO}_4)$ ；  
(D)  $c(\text{Ba}^{2+})^1 c(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $[c(\text{Ba}^{2+}) / c^\ominus] \cdot [c(\text{SO}_4^{2-}) / c^\ominus]^1 K_{sp}(\text{BaSO}_4)$ 。

[14] 已知  $K_{sp}(\text{PbI}_2) = 7.1 \times 10^{-9}$ ，则其饱和溶液中  $c(\text{I}^-) = ( )$ 。

- (A)  $8.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； (B)  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
(C)  $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； (D)  $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[15] 下列物质中溶解于 HAc 的是 ( )。

- (A) ZnS； (B) PbS； (C) MnS； (D) Ag<sub>2</sub>S。

### 三、填空题

[1] 已知  $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$ ，0.20 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液的  $c(\text{H}^+) =$  \_\_\_\_\_ mol·L<sup>-1</sup>，0.10 mol·L<sup>-1</sup> HAc 溶液的  $c(\text{H}^+) =$  \_\_\_\_\_ mol·L<sup>-1</sup>。

[2] 已知 0.10 mol·L<sup>-1</sup> 某二元弱酸 H<sub>2</sub>A 溶液中的  $c(\text{A}^{2-}) = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{HA}^-) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则该酸的  $K_{a1}^\ominus =$  \_\_\_\_\_， $K_{a2}^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

[3] Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液显 \_\_\_\_\_ 性，是因为 \_\_\_\_\_ 发生水解造成的。其一级水解反应式为 \_\_\_\_\_，所对应的  $K_{h1}^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

[4] 根据酸碱质子理论, 下列物质中:  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ , 既可作为酸又可作为碱的是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

[5] 对于下列反应 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ 来说, 反应物中, \_\_\_\_\_是酸, 而\_\_\_\_\_是它的共轭碱。

[6] 温度不变时, 用水稀释含有大量 $\text{BaSO}_4$ 固体的溶液, 只要 $\text{BaSO}_4$ 固相不消失,  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{BaSO}_4)$ 就\_\_\_\_\_, 溶解度\_\_\_\_\_。

[7] 在 $\text{PbF}_2$ 的饱和溶液中, 测得 $c(\text{Pb}^{2+}) = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则 $c(\text{F}^-) =$ \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbF}_2) =$ \_\_\_\_\_。

[8] 已知298 K 时的 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Mg}(\text{OH})_2) = A$ , 则此温度下,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在纯水中的溶解度 $S =$ \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 饱和溶液中的 $c(\text{OH}^-) =$ \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

[9] 含有 $\text{CaCO}_3$ 固体的水溶液中达到溶解平衡时, 该溶液为\_\_\_\_\_溶液, 溶液中 $[c(\text{Ca}^{2+})/c^\ominus]$ 和 $[c(\text{CO}_3^{2-})/c^\ominus]$ 的乘积 \_\_\_\_\_  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CaCO}_3)$ 。当入少量 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 后,  $\text{CaCO}_3$ 的溶解度将\_\_\_\_\_, 这种现象称为\_\_\_\_\_。

[10] 37°C 时,  $K_{\text{w}}^\ominus = 2.5 \times 10^{-14}$ , 此时纯水的 $\text{pH} =$ \_\_\_\_\_,  $\text{pH} + \text{pOH} =$ \_\_\_\_\_。

#### 四、问答题

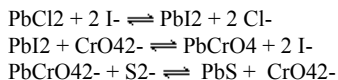
[1] 试分析弱电解质的解离度和解离常数的异同点, 举例推导两者之间的关系。

[2] 试证明任何弱酸(或弱碱)溶液被稀释至 $n$ 倍时, 其解离度增大至原来的 $\sqrt{n}$ 倍, 并说明其适用条件。

[3]  $\text{CaCO}_3$ 在纯水、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中, 何者溶解度最大? 请排出 $\text{CaCO}_3$ 溶解度大小顺序。并简要说明之。

[4] 试分析 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc}$ 溶液组成的缓冲溶液对加入少量酸、碱或用水适当稀释时的缓冲作用。

[5] 已知下列沉淀转化反应均能自发正向进行( $K^\ominus > 1$ ):



根据上述事实，试排列 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{PbCrO}_4$ 、 $\text{PbS}$ 各难溶物质的 $K_{sp}^\ominus$ 由大到小的顺序。并推断出上述各物质间还能发生多少个沉淀转化反应，以反应方程式表示之。

## 五、计算题

[1] 已知 $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$ ， $\text{HCl}$ 和 $\text{HAc}$ 溶液的浓度均为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(1) 两种溶液的pH值各为多少？

(2) 将两种溶液等体积混合，混合溶液的pH值为多少？混合后 $\text{HAc}$ 的解离度改变的倍数为多少？

[2] 将 $100 \text{ mL } 0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ 与 $50 \text{ mL } 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ 溶液混合，试计算混合溶液的pH值。（ $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{a1}^\ominus = 7.1 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}^\ominus = 6.3 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}^\ominus = 4.2 \times 10^{-13}$ ）

[3] 已知 $K_{sp}^\ominus(\text{MgF}_2) = 6.5 \times 10^{-9}$ ，将 $10.0 \text{ mL } 0.245 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $25.0 \text{ mL } 0.196 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 溶液混合，是否有 $\text{MgF}_2$ 沉淀生成，并计算混合后溶液中 $c(\text{Mg}^{2+})$ 及 $c(\text{F}^-)$ 。

[4] 在含有 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ （浓度均为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）的溶液中，逐滴加入 $\text{NaOH}$ 溶液（设体积不变）。计算哪种离子先被沉淀出来？用此法能否将两者完全分离？（ $K_{sp}^\ominus(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 1.2 \times 10^{-15}$ ， $K_{sp}^\ominus(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 6.3 \times 10^{-31}$ ）

[5] 已知 $K_{sp}^\ominus(\text{FeS}) = 6.3 \times 10^{-18}$ ， $K_{sp}^\ominus(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$ ， $K_a^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 1.32 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2}^\ominus(\text{HS}^-) = 7.1 \times 10^{-15}$ 。

(1) 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_2$ 溶液中，不断通入 $\text{H}_2\text{S}$ ，若不生成 $\text{FeS}$ 沉淀，溶液pH值最高为多少？

(2) 在某溶液中 $\text{FeCl}_2$ 与 $\text{CuCl}_2$ 的浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，不断通入 $\text{H}_2\text{S}$ 时，何者生成沉淀，各离子浓度分别为多少？

=====答案=====

## 一、是非题

[1] 错 [2] 错 [3] 错 [4] 对 [5] 错

## 二、选择题

[1] B [2] A [3] D [4] B [5] D [6] D [7] B [8] B [9] B

[10]C [11]A [12]B [13]C [14]C [15]C

### 三、填充题

[1] 0.20;  $1.3 \times 10^{-3}$ 。

[2]  $1.7 \times 10^{-5}$ ;  $4.0 \times 10^{-11}$ 。

[3] 碱;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ;  $K_{\text{w}}^{\ominus} / K_{\text{a}2}^{\ominus}$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )。

[4]  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ 。

[5]  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 。

[6] 不变; 不变。

[7]  $3.8 \times 10^{-3}$ ;  $2.7 \times 10^{-8}$ 。

[8]  $(A/4)^{1/3}$ ;  $2S_0$ 。

[9] 饱和; 等于; 降低; 同离子效应。

[10] 6.80, 13.60。

### 四、问答题

[1] 解:

相同点: 两者均能表示弱电解质解离能力的大小。

不同点: 解离度随浓度而变, 而解离常数与浓度无关。



平衡  $c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :  $c - c\alpha$   $c\alpha$   $c\alpha$

$$K_{\text{a}}^{\ominus} = \frac{\frac{(\frac{c\alpha}{c})^2}{c(1-\alpha)}}{\frac{c}{c}} = \frac{(\frac{c}{c})\alpha^2}{1-\alpha}$$

当  $\alpha$  很小, 如  $< 1\%$  时, 则

$$K_{\text{a}}^{\ominus} = (c / c^{\ominus}) \alpha^2 \quad \text{或} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{a}}^{\ominus} \cdot c^{\ominus}}{c}}$$

[2] 解: 当  $\frac{c/c^{\ominus}}{K_{\text{a}}^{\ominus}} \geq 500$  或  $\frac{c/c^{\ominus}}{K_{\text{b}}^{\ominus}} \geq 500$  时

$$c_1 \alpha_{12} = c_2 \alpha_{22}$$

若  $c_1 = n c_2$

所以,  $n c_2 \alpha_{12} = c_2 \alpha_{22}$

$$\alpha_{22} = \sqrt{n} \alpha_{12}$$

其适用条件为  $\frac{c/c^{\ominus}}{K_{\text{a}}^{\ominus}} \geq 500$  或  $\frac{c/c^{\ominus}}{K_{\text{b}}^{\ominus}} \geq 500$ 。

[3] 解:

$\text{CaCO}_3$  在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$  溶液中, 因为盐效应溶解度最大。其

次在水中。

在 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 溶液中，因为同离子效应， $\text{CaCO}_3$ 溶解度小于纯水中。在根据 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{Ca}^{2+})$ 大小，可排出如下顺序：



[4] 解：  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

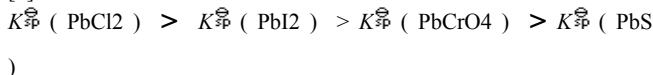
平衡  $c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$   $0.10 - x$   $x$   $0.10 + x$

在 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$  -  $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 溶液中， $c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-) = 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相对于纯 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 或 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 溶液来说， $c(\text{HAc})$ 、 $c(\text{Ac}^-)$ 皆较大。加入少量酸之后， $\text{H}^+$ 与 $\text{Ac}^-$ 结合生成少量 $\text{HAc}$ ， $c(\text{HAc})$ 和 $c(\text{Ac}^-)$ 变化较小，两者比值基本不变，pH值也几乎不变。

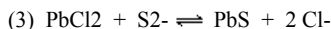
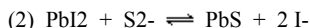
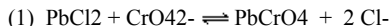
加入少量碱之后， $\text{OH}^-$ 与 $\text{HAc}$ 反应，仅使 $c(\text{HAc})$ 稍有变小， $c(\text{Ac}^-)$ 稍有变大，两者比值也基本不变。

加适量水稀释，使 $c(\text{HAc})$ 、 $c(\text{Ac}^-)$ 以相同倍数减小， $c(\text{HAc})/c(\text{Ac}^-)$ 基本不变。表明这类溶液具有一定缓冲能力。

[5] 解：



还能发生的沉淀转化反应有：



## 五、计算题

[1] 解：

(1)  $c(\text{HCl}) = 0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{H}^+) = 0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 0.70$

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

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.20}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1.9 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.72$$

(2) 混合后：

$c(\text{HCl}) = 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{H}^+) = 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{HAc}) = 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



$$\text{平衡 } c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 0.10 - x \quad 0.10 + x \quad x$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{(0.10 + x)x}{(0.10 - x)}$$

$$x = 1.8 \times 10^{-5} \quad c(\text{H}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 1.00$$

$$c(\text{Ac}^-) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha_1 = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.20} = 0.95\%$$

$$\alpha_2 = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.10} = 1.8 \times 10^{-2}\%$$

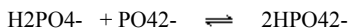
$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{0.95\%}{1.8 \times 10^{-2}\%} = 53 \text{ (倍)}$$

[2] 解:

$$n(\text{H}_2\text{P O}_4^-) = 0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.100 \text{ L} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{PO}_4^{3-}) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.050 \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

混合后, 两者反应:



$$\text{生成} \quad n(\text{HPO}_4^{2-}) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{余下} \quad n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{HPO}_4^{2-})$$

$$\text{所以} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{a}2}^\ominus = -\lg 6.3 \times 10^{-8} = 7.20$$

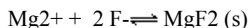
[3] 解:

$$\text{混合后: } c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{10.0 \times 0.245}{350} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{F}^-) = \frac{250 \times 0.196}{350} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[ \frac{c(\text{Mg}^{2+})}{c^\ominus} \right] \cdot \left[ \frac{c(\text{F}^-)}{c^\ominus} \right]^2 = 1.4 \times 10^{-3}$$

$Q > K_{\text{sp}}^\ominus$ , 有  $\text{MgF}_2$  沉淀。



$$\text{开始 } c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 0.070 \quad 0.14$$

$$\text{平衡 } c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad x \quad 2x$$

$$4x^3 = K_{\text{sp}}^\ominus \quad x = \sqrt[3]{\frac{6.5 \times 10^{-9}}{4}} = 1.2 \times 10^{-3}$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{F}^-) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

[4] 解:

Pb<sup>2+</sup>开始沉淀：

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-15}}{0.020}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cr<sup>3+</sup>开始沉淀：

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{6.3 \times 10^{-31}}{0.020}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以 Cr<sup>3+</sup> 先被沉淀。

Cr<sup>3+</sup> 沉淀完全时：

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{6.3 \times 10^{-31}}{1.0 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此时 Pb<sup>2+</sup> 还没有被沉淀，所以可以分离。

[5] 解：

$$(1) \text{ 不生成 FeS, } c(\text{S}^{2-}) = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{0.10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{1.32 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15} \times 0.10}{6.3 \times 10^{-17}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.92$$

(2) 因为  $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$  小，先生成 CuS 沉淀，设沉淀完全。



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

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{1.32 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15} \times 0.10}{0.20^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.3 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{6.3 \times 10^{-36}}{2.3 \times 10^{-21}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.7 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{c(\text{S}^{2-})}{c^0} \cdot \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c^0} < K_{\text{sp}}(\text{FeS}) \quad \text{Fe}^{2+}$$

不沉淀，所以  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

#### 第四章 缓冲溶液 练习题

##### 一、选择题 (共10题)

1. 下列各混合溶液中，具有缓冲作用的是..... ( )

(A)  $\text{HCl} (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{NaAc} (2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

(B)  $\text{NaOH} (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{NH}_3 (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

(C)  $\text{HCl} (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{NaCl} (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$



- (D)  $\text{NaOH}$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) +  $\text{NaCl}$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )
2. 人体中血液的 pH 值总是维持在 7.35 ~ 7.45 范围内, 这是由于..... ( )
- (A) 人体内有大量的水分(水约占体重 70 %)
- (B) 新陈代谢的  $\text{CO}_2$  部分溶解在血液中
- (C) 新陈代谢的酸碱物质等量地溶在血液中
- (D) 血液中的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  只允许在一定的比例范围中
3.  $0.36 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaAc}$  溶液的 pH 为 ( $\text{HAc} : K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )..... ( )
- (A) 4.85 (B) 5.15 (C) 9.15 (D) 8.85
4. 配制 pH = 9.2 的缓冲溶液时, 应选用的缓冲对是..... ( )
- (A)  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )
- (B)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$ )
- (C)  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ )
- (D)  $\text{NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ )
5. 为测定某一元弱酸的电离常数, 将待测弱酸溶于水得  $50 \text{ cm}^3$  溶液, 把此溶液分成两等份。一份用  $\text{NaOH}$  中和, 然后与另一份未被中和的弱酸混合, 测得此溶液 pH 为 4.00, 则此弱酸的  $K_a$  为..... ( )
- (A)  $5.0 \times 10^{-5}$  (B)  $2.0 \times 10^{-4}$  (C)  $1.0 \times 10^{-4}$  (D) A, B, C 均不对
6. 配制 pH = 7 的缓冲溶液时, 选择最合适的缓冲对是..... ( )
- ( $K_a(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$ ,  $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$  ;
- $\text{H}_3\text{PO}_4 : K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6.23 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$  ;
- $\text{H}_2\text{CO}_3 : K_{a1} = 4.30 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11}$ )
- (A)  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  (B)  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$
- (C)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (D)  $\text{NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$
7. 不能配制 pH = 7 左右的缓冲溶液的共轭酸碱混合物是..... ( )
- (A)  $\text{NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$  (B)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$
- (C)  $\text{HClO}-\text{NaClO}$  (D)  $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$
- (已知  $\text{HClO} : K = 3.4 \times 10^{-8}$
- $\text{H}_2\text{CO}_3 : K_1 = 4.2 \times 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 : K_1 = 7.6 \times 10^{-3}, K_2 = 6.3 \times 10^{-8}, K_3 = 4.4 \times 10^{-13})$$

8. 将  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 与  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaOH 等体积混合, 其 pH 值为  
 $(K_a(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5})$  ..... ( )

(A) 5.27 (B) 8.73 (C) 6.73 (D) 10.49

9. 用  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 和  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaAc 溶液直接混合 (不加水), 配制  $1.0 \text{ dm}^3$  pH = 5.00 的缓冲溶液, 需取  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 溶液为 ..... ( )

( $pK_a(\text{HAc}) = 4.75$ )

(A)  $6.4 \times 10^2 \text{ cm}^3$  (B)  $6.5 \times 10^2 \text{ cm}^3$

(C)  $3.5 \times 10^2 \text{ cm}^3$  (D)  $3.6 \times 10^2 \text{ cm}^3$

10.  $20 \text{ cm}^3$   $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液和  $20 \text{ cm}^3$   $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaAc 溶液混合, 其 pH 为  
 $(K_a(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5})$  ..... ( )

(A) 3.97 (B) 3.03 (C) 3.42 (D) 3.38

## 二、填空题 (共 6 题)

11. 2 分

体温为  $37^\circ\text{C}$  时, 血液的渗透压为 775 kPa, 此时与血液具有相同渗透压的葡萄糖 (相对分子质量为 180) 静脉注射液的浓度应为  $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

12. 3 分

已知  $K(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$ , pH 为 3.0 的下列溶液, 用等体积的水稀释后, 它们的 pH 值为: HAc 溶液 \_\_\_\_\_; HCl 溶液 \_\_\_\_\_; HAc-NaAc 溶液 \_\_\_\_\_。

13. 4 分

(1)  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  混合溶液中, 各离子浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 往溶液中滴加  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  试剂, 各离子开始沉淀的顺序为 \_\_\_\_\_。

(2) 有  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  浓度相同的两溶液, 分别通入  $\text{H}_2\text{S}$  至饱和, \_\_\_\_\_ 开始沉淀所需酸度大, 而 \_\_\_\_\_ 开始沉淀所需酸度小。

$$\text{PbCrO}_4 \quad K_{\text{sp}} = 1.77 \times 10^{-14}$$

$$\text{BaCrO}_4 \quad K_{\text{sp}} = 1.17 \times 10^{-10}$$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \quad K_{\text{sp}} = 9.0 \times 10^{-12}$$

$$\text{NiS} \quad K_{\text{sp}} = 3 \times 10^{-21}$$

$$\text{CdS} \quad K_{\text{sp}} = 3.6 \times 10^{-29}$$

14. 2 分

血液中存在  $\text{H}_2\text{CO}_3$  -  $\text{HCO}_3^-$  缓冲溶液，它的作用是除去乳酸(HLac)，其反应方程式为\_\_\_\_\_，该反应的平衡常数为\_\_\_\_\_。

( $\text{H}_2\text{CO}_3$ :  $K_{\text{a1}} = 4.2 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\text{a2}} = 4.8 \times 10^{-11}$ , HLac:  $K_{\text{a}} = 8.4 \times 10^{-4}$ )。

15. 2 分

下列物质  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ac}^-$  中，属于质子酸的是\_\_\_\_\_，其共轭碱是\_\_\_\_\_。属于质子碱的是\_\_\_\_\_，其共轭酸是\_\_\_\_\_。

16. 2 分

同离子效应使难溶电解质的溶解度\_\_\_\_\_；  
盐效应使难溶电解质的溶解度\_\_\_\_\_；  
后一种效应较前一种效应\_\_\_\_\_得多。

三、计算题 ( 共 4 题 )

17. 10 分

要配制  $450 \text{ cm}^3$   $\text{pH} = 9.30$  的缓冲溶液，需用  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氨水和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  盐酸各多少？若在此溶液中含有  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{MgCl}_2$ ，能否产生  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀？

( $\text{NH}_3$  的  $\text{p}K_{\text{b}} = 4.74$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}$ )

18. 5 分

现有  $\text{pH} = 3.00$ ,  $5.00$ ,  $10.00$  的强酸或强碱溶液：

(1) 将  $\text{pH} = 3.00$  和  $\text{pH} = 5.00$  的溶液等体积混合，混合溶液的  $\text{pH} = ?$

(2) 将  $\text{pH} = 5.00$  和  $\text{pH} = 10.00$  的溶液等体积混合，混合溶液的  $\text{pH} = ?$

19. 10 分

在血液中， $\text{H}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$  缓冲对的功能之一是从细胞组织中迅速地除去运动产生的乳酸(HLac:  $K(\text{HLac}) = 8.4 \times 10^{-4}$ )。

(1) 已知  $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.3 \times 10^{-7}$ ，求  $\text{HLac} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Lac}^-$  的平衡常数  $K$ ；

(2) 在正常血液中， $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $[\text{HCO}_3^-] = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  求  $\text{pH}$  值；

(3) 若  $1.0 \text{ dm}^3$  血液中加入  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  HLac 后， $\text{pH}$  为多少？

20. 5 分

用  $0.0200 \text{ mol}$  丙酸和  $0.0150 \text{ mol}$  丙酸钠溶解在纯水中配成  $1.00 \text{ dm}^3$  缓冲溶液，精确计算以下各溶液  $\text{pH}$  (小数点后两位)：

- (1) 该缓冲溶液pH是多少?  
 (2) 向 $10.0 \text{ cm}^3$ 该缓冲溶液加入 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol NaOH}$ , 溶液pH是多少?  
 (3) 取 $10.0 \text{ cm}^3$ 该缓冲溶液稀释至 $1000 \text{ cm}^3$ , 溶液pH是多少?  
 丙酸  $K_a = 1.34 \times 10^{-5}$

#### 第四章 缓冲溶液练习题 (参考答案)

##### 一、选择题 (共10题)

1. (A) 2. (D) 3. (C) 4. (C) 5. (C) 6. (C) 7. (A) 8. (B) 9. (D) 10. (B)

##### 二、填空题 (共 6题 15分)

11. 54.2  
 12. HAc溶液: 3.1 HCl溶液: 3.3 NaAc-HAc溶液: 3.0  
 13. (1)  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  (2)  $\text{CdS}$ ,  $\text{NiS}$   
 14.  $\text{HLac} + \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Lac}^-$ ,  $2.0 \times 10^3$   
 15.  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HAc}$   
 16. 减小, 增大, 小

##### 三、计算题 (共 4题)

17. 10 分

$$9.30 = 14.00 - pK_b + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$= 14.00 - 4.74 + \lg \frac{(0.10 \times V(\text{NH}_3) - 0.10 \times V(\text{HCl})) / 450}{0.10 \times V(\text{HCl}) / 450} \quad \text{---(1)}$$

$$V(\text{NH}_3) + V(\text{HCl}) = 450 \quad \text{---(2)}$$

- (1) (2) 联立解  $V(\text{NH}_3) = 300 \text{ cm}^3$   $V(\text{HCl}) = 150 \text{ cm}^3$   
 溶液pH = 9.30, 即pOH = 4.70,  $[\text{OH}^-] \gg 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
 当  $[\text{Mg}^{2+}] = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时  
 $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0.020 \times (2.0 \times 10^{-5})^2 = 8 \times 10^{-12} < K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$   
 故不能产生  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀。

18. 5 分

- (1)  $[\text{H}^+] = (1.0 \times 10^{-3} + 1.0 \times 10^{-5}) / 2 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})$   
 $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 3.30$   
 (2)  $[\text{OH}^-] = (1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-5}) / 2 = 4.5 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})$   
 $\text{pH} = 14 + \lg [\text{OH}^-] = 9.65$

19. 10 分

$$(1) K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{Lac}^-]}{[\text{HLac}][\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{Lac}^-]}{[\text{HLac}][\text{HCO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{K(\text{HLac})}{K_1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{8.4 \times 10^{-4}}{4.3 \times 10^{-7}} = 2.0 \times 10^3$$

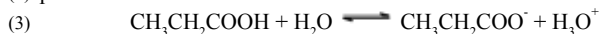
$$(2) \text{pH} = \text{p}K_1 - \lg \frac{c_2}{c_1} = 6.37 - \lg \frac{1.4 \times 10^{-3}}{2.7 \times 10^{-2}} = 6.37 - (-1.28) = 7.65$$

$$(3) \text{pH} = \text{p}K_1 - \lg \frac{c_2}{c_1} = 6.37 - \lg \frac{(1.4 + 5.0) \times 10^{-3}}{(2.7 - 0.5) \times 10^{-2}} = 6.37 - (-0.54) = 6.91$$

20. 5 分

$$(1) \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{0.0150}{0.0200} = 4.87 - 0.12 = 4.75$$

$$(2) \text{pH} = 4.87 + \lg \frac{0.0150 + 0.0010}{0.0200 + (-0.0010)} = 4.80$$



$$\text{平衡浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 0.000200 - x \quad 0.000150 - x \quad x$$

$$\frac{(0.000150 + x)x}{0.000200 - x} = 1.34 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.82$$

## 第八章 氧化还原反应与电极电位 练习题

### 一、选择题 (共 9 题)

1. 某一电池由下列两个半反应组成:  $\text{A} \rightleftharpoons \text{A}^{2+} + 2\text{e}^-$  和  $\text{B}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B}$ 。

反应  $\text{A} + \text{B}^{2+} \rightleftharpoons \text{A}^{2+} + \text{B}$  的平衡常数是  $1.0 \times 10^4$ , 则该电池的标准电动势是...

( )

- (A) +1.20 V      (B) +0.12 V      (C) +0.07 V      (D) -0.50 V

2. 当  $\text{pH} = 10$ 、氢气的分压为 100kPa 时, 氢电极的电极电势是..... ( )

- (A) -0.59 V      (B) -0.30 V      (C) 0.30 V      (D) 0.59 V

3. 在  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$  反应式中, 配平后各物种的化学计量数从 左 至 右 依次为..... ( )

- (A) 1, 3, 14, 2,  $1\frac{1}{2}$ , 7      (B) 2, 6, 28, 4, 3, 14  
(C) 1, 6, 14, 2, 3, 7      (D) 2, 3, 28, 4,  $1\frac{1}{2}$ , 14

4. 不用惰性电极的电池反应是..... ( )

- (A)  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{aq})$   
 (B)  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$   
 (C)  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$   
 (D)  $2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{4+}$

5. 已知:  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.78 \text{ V}$ ,

$\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$   
 则下列各组物质在标准态下能够共存的是..... ( )

- (A)  $\text{Fe}^{3+}$ , Cu (B)  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Br}_2$  (C)  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (D)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$

6. 有一原电池:

$\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{Ce}^{4+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Ce}^{3+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Pt}$   
 则该电池的电极反应是..... ( )

- (A)  $\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$   
 (B)  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$   
 (C)  $\text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{4+} + \text{Fe}$   
 (D)  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$

7. 电池反应:  $\text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$

$E^\ominus = 0.220 \text{ V}$ , 当电池的电动势为  $0.358 \text{ V}$  时, 电池溶液的 pH 为..... ( )

- (A)  $\frac{E - E^\ominus}{p_{\text{H}_2}}$  (B)  $\frac{0.358 - 0.220}{0.059}$   
 (C)  $\frac{0.358 - 0.220}{2 \times 0.059}$  (D) 0

8. 两个半电池, 电极相同, 电解质溶液中的物质也相同, 都可以进行电极反应, 但溶液的浓度不同, 它们组成电池的电动势..... ( )

- (A)  $E^\ominus = 0$ ,  $E = 0$  (B)  $E^\ominus \neq 0$ ,  $E \neq 0$   
 (C)  $E^\ominus \neq 0$ ,  $E = 0$  (D)  $E^\ominus = 0$ ,  $E \neq 0$

9. 已知  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  的  $\varphi^\ominus = -0.26 \text{ V}$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的  $\varphi^\ominus = 1.23 \text{ V}$ ,  $\text{V}^{2+}$  离子在下述溶液中能放出的氢是.....  
 ... ( )

- (A) pH = 0 的水溶液 (B) 无氧的 pH = 7 的水溶液

(C) pH = 10的水溶液

(D) 无氧的pH = 0的水溶液

## 二、填空题 (共 9题)

10.  $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4(\text{aq})$ 和 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq})$ 用盐桥连接构成原电池。电池的正极是\_\_\_\_\_，负极是\_\_\_\_\_。在 $\text{CuSO}_4$ 溶液中加入过量氨水，溶液颜色变为\_\_\_\_\_，这时电动势\_\_\_\_\_；在 $\text{ZnSO}_4$ 溶液中加入过量氨水，这时电池的电动势\_\_\_\_\_。

11. 已知：铅蓄电池的阴极反应(25°C)是 $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $j^\circ = 1.47 \text{ V}$ ,

对应的能斯特方程式为\_\_\_\_\_，若 $[\text{H}^+]$ 增加到10倍，电极电势就增加\_\_\_\_\_伏，若 $[\text{Pb}^{2+}]$ 增加到100倍，电极电势就减小\_\_\_\_\_伏，若 $\text{PbO}_2$ 的质量增加2倍，电极电势\_\_\_\_\_。

12. 镍-镉电池的总放电反应为 $2\text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{Cd}(\text{s}) = 2\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CdO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

它所涉及的两个半反应是：正极\_\_\_\_\_，负极\_\_\_\_\_。

13. 列各电极的 $\varphi^\ominus$ 大小的顺序是\_\_\_\_\_。

(1)  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  (2)  $\varphi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag})$

(3)  $\varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$  (4)  $\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$

14. 有下列几种物种： $\text{I}^-$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CN}^-$ 和 $\text{S}^{2-}$ ；

(1) 当\_\_\_\_\_存在时， $\text{Ag}^+$ 的氧化能力最强；

(2) 当\_\_\_\_\_存在时， $\text{Ag}$ 的还原能力最强。

$K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.51 \times 10^{-17}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.69 \times 10^{-50}$ ,  $K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.1 \times 10^7$ ,  
 $K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1.3 \times 10^{21}$

15. 已知电池： $\text{Ag} \mid \text{AgBr} \mid \text{Br}^-(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \parallel \text{Ag}^+(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \mid \text{Ag}$

则(1) 电池正极反应为\_\_\_\_\_；

(2) 电池负极反应为\_\_\_\_\_；

(3) 电池反应为\_\_\_\_\_。

16. 已知298K时 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   $\varphi^\ominus = 1.49 \text{ V}$

$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   $\varphi^\ominus = 0.20 \text{ V}$

(1)  $\text{MnO}_4^-$ 在酸性溶液中把 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 氧化成 $\text{SO}_4^{2-}$ ，配平的离子方程式为

；

(2) 标准态时的电池符号为\_\_\_\_\_

(3)  $E^{\square} =$  \_\_\_\_\_ ;  
 $K =$  \_\_\_\_\_ ;

17. 要使反应  $\text{Cu} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2$  能够实现,  $[\text{H}^+]$  最小为 \_\_\_\_\_。

18. 电池反应  $\text{Cu(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$  的电池符号为:

### 三、计算题 (共 6 题)

反应  $\text{Zn(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} = 2\text{Hg(l)} + \text{Zn}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{Cl}^-\text{(aq)}$ , 在  $25^\circ\text{C}$ , 当各离子浓度均为  $1.00\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 测得电池的电动势为  $1.03\text{ V}$ , 当  $[\text{Cl}^-] = 0.100\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 电池的电动势为  $1.21\text{ V}$ , 此条件下  $[\text{Zn}^{2+}] = ?$

已知:  $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ,  $\varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$ ,  $K_{\text{稳}}(\text{FeF}_3) = 1.1 \times 10^{12}$

(2) 当在  $\text{Fe}^{3+}$  中加入足量的  $\text{F}^-$ , 平衡后  $[\text{F}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\text{Fe}^{3+}$  还能否把  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ ?

$$\text{Pt, H}_2(\text{P}^{\text{III}}) \mid \text{HAc}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{NaAc}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \parallel \text{KCl}(\text{饱和}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$$

(1) 写出电极反应和电池反应;  
(2) 计算  $K(\text{HAc})$ 。

已知:  $\varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}$ ,  $\varphi^{\ominus}(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0.071 \text{ V}$ ,  $\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ ,

求：(1) 将  $50\text{ cm}^3\ 0.15\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{AgNO}_3$  与  $100\text{ cm}^3\ 0.30\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  混合，混



合液中 $\text{Ag}^+$ 浓度;

(2) 确定 $0.0010 \text{ mol AgBr}$ 能否溶于 $100 \text{ cm}^3 0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中(生成 $\text{Br}^-$ 和 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ );

(3) 在(2)的溶液中加入过量的锌后, 求残留的 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ 占原有浓度的百分比(不考虑 $\text{Zn}^{2+}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的配合作用)。

23. 5 分

已知:  $\varphi^\ominus(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ V}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.3 \times 10^{-36}$

计算反应:  $3\text{CuS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{S} + 2\text{NO} + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  的平衡常数。

24. 5 分

已知  $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$   $\varphi^\ominus = -0.359 \text{ V}$

$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$   $\varphi^\ominus = -0.126 \text{ V}$

当 $[\text{Pb}^{2+}] = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 由 $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$ 和 $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ 两个半电池组成原电池。

(1) 写出该原电池的符号及电池反应方程式, 并计算原电池的电动势;

(2) 计算 $\text{PbSO}_4$ 的 $K_{\text{sp}}$ 。

#### 四、问答题 (共 3 题)

25. 5 分

铜包屋顶被氧化为绿色是潮湿空气中大气氧化作用的一个实例。试计算 $\text{Cu}$ 被 $\text{O}_2$ 氧化的电动势并予以解释。(已知:  $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ )

26. 10 分

已知下列电对的 $\varphi^\ominus$ 值:

电对  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$   $\text{H}^+/\text{H}_2$   $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$   $\text{I}_2/\text{I}^-$   $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

$\varphi^\ominus/\text{V}$  -0.44 0 0.34 0.54 0.68

电对  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$   $\text{NO}_3^-/\text{NO}$   $\text{Br}_2/\text{Br}^-$   $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

$\varphi^\ominus/\text{V}$  0.77 0.96 1.08 1.77

回答下列问题, 并写出有关离子反应方程式。

(1) 为什么 $\text{FeCl}_3$ 溶液能腐蚀铜板?

(2)  $\text{Fe}^{2+}$ 离子应保存在酸性介质中, 能否给亚铁盐溶液中加一些 $\text{HNO}_3$ ?

(3) 在 $\text{Br}^-$ 和 $\text{I}^-$ 离子的混合溶液中, 只使 $\text{I}^-$ 氧化, 应选择氧化剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的哪一种?

(4) 铁分别与足量稀盐酸和稀硝酸反应, 得到的产物有何不同?

27. 10 分

已知:  $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}: \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ V}$   $\varphi_{\text{B}}^{\ominus}: \text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^- = -0.13 \text{ V}$

$$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1.78 \text{ V}$$

$$\text{HO}_2^-/\text{OH}^- = 0.87 \text{ V}$$

$$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.68 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ V}$$

$$\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1.36 \text{ V}$$

(1)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性介质中能氧化哪些物质? 写出反应方程式;

(2) 欲使 $\text{CrO}_2^-$ 在碱性介质中氧化, 选择哪种氧化剂为好? 写出反应方程式;

(3)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ 中能否使 $\text{Cl}^-$ 氧化? 为什么? 如在 $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 浓 $\text{HCl}$ 中, 反应能否进行? 通过计算说明。

## 第八章 氧化还原反应与电极电位练习题 (参考答案)

### 一、选择题 (共 9题)

1. (B) 2. (A) 3. (C) 4. (C) 5. (B) 6. (B) 7. (B) 8. (D) 9. (D)

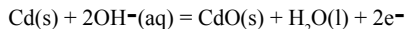
### 二、填空题 (共 9题 27分)

10.

$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4, \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4$ , 深蓝色, 减小, 增大。

$$11. j_{\text{Pb}}(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = \varphi^{\ominus}(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]}, \quad 0.12, \quad 0.06, \quad \text{不变}$$

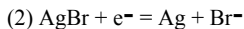
$$12. \text{Ni}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$



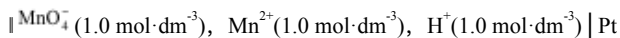
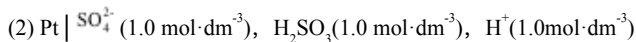
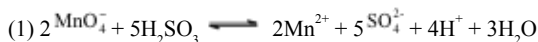
$$13. (1) > (4) > (2) > (3)$$

$$14. (1) \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (2) \text{S}^{2-}$$

$$15. (1) \text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$$



16.

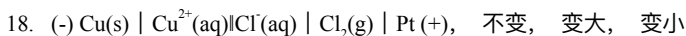


$$(3) E^\ominus = 1.49 - 0.20 = 1.29 \text{ (V)}$$

$$K = 1.88 \times 10^{218}$$

(4) 降低。

$$17. 5.8 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



三、计算题 (共 6 题)

19. 10 分

$$E = E^\ominus - \frac{0.0591}{z} \lg Q = E^\ominus - \frac{0.0591}{2} \lg 1.00 = E^\ominus$$

$$\text{所以 } E^\ominus = 1.03 \text{ V}$$

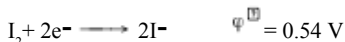
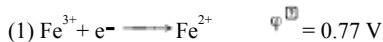
改变条件后:

$$1.21 = 1.03 - \frac{0.059}{2} \lg K^\ominus$$

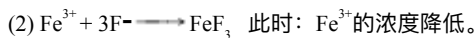
$$1.21 = 1.03 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{(0.100)^2 [\text{Zn}^{2+}]}{1}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 7.91 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

20. 10 分



所以  $\text{Fe}^{3+}$  能把  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ 。

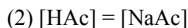
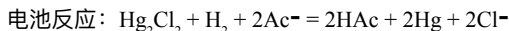
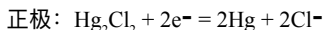
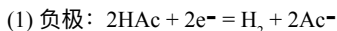


$$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^3}{[\text{FeF}_3]} = \frac{1}{K_\text{稳}} \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}] \times 1.0}{1.0} = K_\text{不稳} = 9.1 \times 10^{-13}$$

$$\square \quad \varphi^\ominus (\text{FeF}_3/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\ominus (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{9.1 \times 10^{-13}}{1} = 0.06 \text{ (V)}$$

所以此时  $\text{Fe}^{3+}$  不能将  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ 。

21.



$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$= K_a, \quad \text{所以 } [\text{H}^+] = K_a$$

$$E = \varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

$$0.52 = 0.24 - (0 + 0.059 \lg [\text{H}^+]) = 0.24 - 0.059 \lg K_a$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

22. 10 分

$$(1) \lg K_{\text{稳}} = \frac{1 \times (0.7991 - 0.010)}{0.0591} = 13.35$$

$$K_{\text{稳}} = 2.2 \times 10^{13}$$



$$\begin{array}{ccc} \text{混合后浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} & \frac{0.15 \times 50}{150} & \frac{0.30 \times 100}{150} & 0 \\ & = 0.050 & = 0.20 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{平衡浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} & x & 0.20 - 0.10 + 2x & 0.050 - x \end{array}$$

$$\frac{0.050 - x}{x(0.10 + 2x)^2} = 2.2 \times 10^{13} \quad x = [\text{Ag}^+] = 2.3 \times 10^{-13}$$

$$(2) \lg K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = \frac{0.071 - 0.7991}{0.0591} \quad K_{\text{sp}} = 5 \times 10^{-13}$$



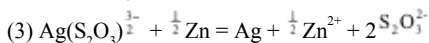
$$\begin{array}{ccc} \text{平衡浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} & (0.025 - 0.020) + 2x & 0.010 - x & 0.010 - x \end{array}$$

$$K = K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) \cdot K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}) = 11$$

$$\frac{(0.010 - x)^2}{(0.005 + 2x)^2} = 11 \quad x = 8.6 \times 10^{-4}$$

可溶的  $\text{AgBr} > 0.0010 \text{ mol}$

所以在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  浓度为  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\text{AgBr}$  全部溶解。



$$\lg K = \frac{zE^\ominus}{0.0591} = \frac{0.010 - (-0.763)}{0.0591} \quad K = 1.2 \times 10^{13}$$

$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$  全部被Zn还原, 设平衡时  $x = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}]$

$$\frac{(0.0050 - x/2)^{1/2} (0.025 - 2x)^2}{x} = 1.2 \times 10^{13}$$

$$x = 3.7 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{所以残留率} = \frac{3.7 \times 10^{-18}}{0.010} \times 100\% = 3.7 \times 10^{-14}\%$$

23. 5 分

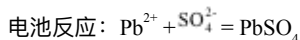
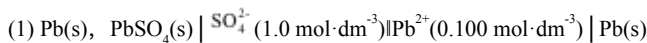
$$\varphi^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0.96 \text{ V}$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{S}/\text{CuS}) = \varphi^{\ominus}(\text{S}/\text{S}^{2-}) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{K_{\text{sp}}(\text{CuS})} = -0.48 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{1.3 \times 10^{-36}} = 0.58 \text{ (V)}$$

$$E^{\ominus} = (0.96 - 0.58) \text{ V}$$

$$\lg K = \frac{6 \times (0.96 - 0.58)}{0.059} \quad K = 4.4 \times 10^{38}$$

24. 5 分



$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = (-0.126 + (0.0591/2) \cdot \lg 0.100 - (-0.359)) = 0.203 \text{ (V)}$$

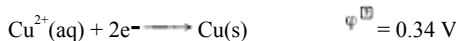
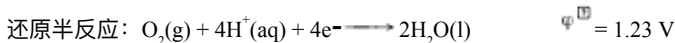
$$(2) \lg K^{\ominus} = zE^{\ominus} / 0.0591 = 2 \times [-0.126 - (-0.359)] / 0.0591 = 7.885$$

$$\lg K_{\text{sp}} = -\lg K = -7.885$$

$$K_{\text{sp}} = 1.30 \times 10^{-8}$$

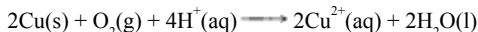
#### 四、问答题 (共 3 题)

25. 5 分



假定大气潮湿空气  $\text{pH}=7$ , 则  $\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.82 \text{ V}$

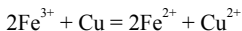
差值  $E = 0.48 \text{ V}$ , 因而大气将铜氧化的反应是自发反应:



铜包的屋顶事实上仍然经久耐用, 这是因为其绿色表面是一种钝化层之故 (在  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  存在条件下, 会形成水合碳酸铜和硫酸铜; 靠海地区铜绿中还含有  $\text{Cl}^-$  离子)。

26. 10 分

(1) 因  $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > 0.2 \text{ V}$



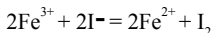
(2) 因  $\varphi^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \gg 0.2 \text{ V}$ , 故不能加  $\text{HNO}_3$ 。

否则发生反应:  $3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

(3) 因  $\varphi^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-)$

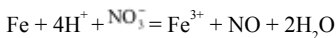
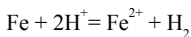
而  $\varphi^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > \varphi^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$

且  $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-) > 0.2 \text{ V}$ , 故应选用  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



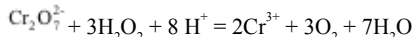
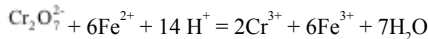
(4) 因  $\varphi^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > 0.2 \text{ V}$

$\varphi^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \gg 0.2 \text{ V}$

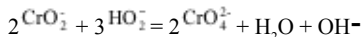


27. 10 分

(1) 能氧化  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。



(2) 应选择  $\text{H}_2\text{O}_2$  在碱性介质中作氧化剂。



## 第九章 原子结构与元素周期律练习题

### 一、选择题 (共12题)

1. 第二电离能最大的原子, 应该具有的电子构型是..... ( )



2. 关于原子结构的叙述中:

①所有原子核均由中子和质子构成; ②原子处于基态时, 次外层电子不一定是8个; ③稀有气体元素, 其基态原子最外层有8电子; ④最外层电子数为2的原子一定是金属原子。其中正确叙述是..... ( )

(A) ①②

(B) ②③

(C) 只有②

(D) 只有④

3. 试判断下列说法, 正确的是..... ( )

(A) IA, IIA, IIIA族金属的  $\text{M}^{3+}$  阳离子的价电子都是8电子构型

(B) ds区元素形成  $\text{M}^+$  和  $\text{M}^{2+}$  阳离子的价电子是18+2电子构型

- (C) IVA族元素形成的 $M^{2+}$ 阳离子是18电子构型  
 (D)  $d$ 区过渡金属低价阳离子(+1, +2, +3)是9~17电子构型

4. 在 各 种 不 同 的 原 子 中  $3d$  和  $4s$  电 子 的 能 量 相 比 时..... ( )

- (A)  $3d$ 一定大于 $4s$  (B)  $4s$ 一定大于 $3d$   
 (C)  $3d$ 与 $4s$ 几乎相等 (D) 不同原子中情况可能不同

5. 下 列 电 子 构 型 的 原 子 中 , 第 一 电 离 能 最 小 的 是..... ( )

- (A)  $ns^2 np^3$  (B)  $ns^2 np^4$  (C)  $ns^2 np^5$  (D)  $ns^2 np^6$

6. 下 列 各 组 元 素 中 , 电 负 性 依 次 减 小 的 是..... ( )

- (A)  $K > Na > Li$  (B)  $O > Cl > H$  (C)  $As > P > H$  (D) 三组都对

7. 核 外 某 电 子 的 主 量 子 数  $n = 4$  , 它 的 角 量 子 数  $l$  可 能 的 取 值 有..... ( )

- (A) 1个 (B) 2个 (C) 3个 (D) 4个

8. 以 下 第 二 周 期 各 对 元 素 的 第 一 电 离 能 大 小 次 序 不 正 确 的 是..... ( )

- (A)  $Li < Be$  (B)  $B < C$  (C)  $N < O$  (D)  $F < Ne$

9. 下 列 离 子 半 径 变 小 的 顺 序 正 确 的 是..... ( )

- (A)  $F^- > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$  (B)  $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > F^-$   
 (C)  $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+ > F^-$  (D)  $F^- > Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$

10. 按鲍林(Pauling)的原子轨道近似能级图, 下列各能级中, 能量由低到高排列次序 ..... 正 确 的 是 .....  
 ... ( )

- (A)  $3d, 4s, 5p$  (B)  $5s, 4d, 5p$   
 (C)  $4f, 5d, 6s, 6p$  (D)  $7s, 7p, 5f, 6d$

11. 量 子 力 学 中 所 说 的 原 子 轨 道 是 指..... ( )

- (A) 波函数 $\Psi_{n,l,m_l,m_s}$  (B) 电子云





最外层各价电子	$n$	$l$	$m$	$m_s$

(3) 分别画出此元素原子最外层 $p_x$ 电子的轨道角度分布图及电子云径向分布图。

21.

写出原子序数为24、34的元素名称、符号、电子排布式，说明所在的周期和族。

## 第九章 原子结构与元素周期律练习题（参考答案）

### 一、选择题（共12题）

1. (C) 2. (C) 3. (D) 4. (D) 5. (B) 6. (B)  
7. (D) 8. (C) 9. (A) 10. (B) 11. (C) 12. (A)

### 二、填空题（共7题）

13.

3, 0, 0,  $\frac{1}{2}$  (或 $-\frac{1}{2}$ ) ; 4, 0, 0,  $\frac{1}{2}$  (或 $-\frac{1}{2}$ ) ; 3, 1, 0,  $\frac{1}{2}$  ; 3, 1, 1,  $\frac{1}{2}$  ; 3, 1, -1,  $\frac{1}{2}$

(后面三个空中,  $m_s$ 也可同时为 $-\frac{1}{2}$ )

14.  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ ,

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

$n=3$   $l=2$   $m=0, \pm 1, \pm 2$   $m_s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

15. Si, S; 6,  $\text{Fe}^{3+}$ 。

16. F; Cs; 2.0。

17. 3; 2; +2, +1, 0, -1, -2;  $+\frac{1}{2}$  (或 $-\frac{1}{2}$ )

18. (1) 0, 0。 (2) 0,  $\pm 1$ 。 (3) 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ 。

### 三、问答题（共3题）

19. (1)  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$

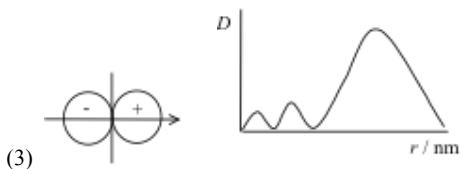
- (2) 此元素是第四周期ⅧB族元素，为Mn  
 (3) 此元素价层电子有5个d电子，属于d区元素，具有明显金属性。  
 (4) Mn的最高氧化态为+7，相应的氧化物为Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，属酸性氧化物。

20. (1)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

Ge, 锗, 第四周期, IVA族

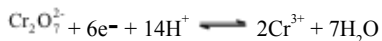
(2)

最外层各价电子	$n$	$l$	$m$	$m_s$
$4s^2$	4	0	0	$\frac{1}{2}$
	4	0	0	$-\frac{1}{2}$
$4p^2$	4	1	+1或-1, 0	都是 $+\frac{1}{2}$
	4	1	0或+1, -1	或都是 $-\frac{1}{2}$



21.

原子序数	名称	符号	电子结构式	周期	族
24	铬	Cr	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	4	ⅧB
34	硒	Se	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	4	VIA



$$\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 + \frac{0.059}{6} \lg [12]^{14} = 1.48 \text{ (V)}$$

所以反应可进行。

## 第十章 共价键与分子间力练习题

### 一、选择题 (共 9 题)

1. 下列说法中正确的是 ( )

- (A) 色散力仅存在于非极性分子之间  
 (B) 极性分子之间的作用力称为取向力  
 (C) 诱导力仅存在于极性分子与非极性分子之间  
 (D) 相对分子质量小的物质，其熔点、沸点也会高于相对分子质量大的物质

2. 下列物质的熔点由高到低的顺序为..... ( )

a.  $\text{CuCl}_2$  b.  $\text{SiO}_2$  c.  $\text{NH}_3$  d.  $\text{PH}_3$

(A)  $a > b > c > d$

(B)  $b > a > c > d$

(C)  $b > a > d > c$

(D)  $a > b > d > c$

3. 下列关于  $\text{O}_2^{2-}$  和  $\text{O}_2^-$  的性质的说法中，不正确的是..... ( )

(A) 两种离子都比  $\text{O}_2$  分子稳定性小

(B)  $\text{O}_2^{2-}$  的键长比  $\text{O}_2^-$  键长短

(C)  $\text{O}_2^{2-}$  是反磁性的，而  $\text{O}_2^-$  是顺磁性的

(D)  $\text{O}_2^-$  的键能比  $\text{O}_2^{2-}$  的键能大

4. 下列各组判断中，不正确的是..... ( )

(A)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  非极性分子

(B)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  极性分子

(C)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  非极性分子

(D)  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  极性分子

5. 下列离子中具有顺磁性的是..... ( )

(原子序数: Al 13, K 19, Mn 25, Zn 30)

(A)  $\text{K}^+$

(B)  $\text{Mn}^{2+}$

(C)  $\text{Zn}^{2+}$

(D)  $\text{Al}^{3+}$

6.  $\text{BF}_3$  与  $\text{NH}_3$  之间的结合力是..... ( )

(A) 分子间力

(B) 氢键

(C) p 键

(D) 配位键

7. 下列各分子中，偶极矩不为零的分子为..... ( )

(A)  $\text{BeCl}_2$

(B)  $\text{BF}_3$

(C)  $\text{NF}_3$

(D)  $\text{CH}_4$

8. 下列原子轨道中各有一个自旋方向相反的不成对电子，则沿x轴方向可形成S键..... ( )

(A)  $2s - 4d_z$

(B)  $2p_x - 2p_x$

(C)  $2p_y - 2p_y$

(D)  $3d_{xy} - 3d_{xy}$

9. 试判断下列说法，正确的是..... ( )


(A) 离子键和共价键相比，作用范围更大

- (B) 所有高熔点物质都是离子型的  
 (C) 离子型固体的饱和水溶液都是导电性极其良好的  
 (D) 阴离子总是比阳离子大

## 二、填空题 (共 6 题)

10. 氢键一般具有\_\_\_\_\_性和\_\_\_\_\_性，分子间存在氢键使物质的熔沸点\_\_\_\_\_，而具有内氢键的物质的熔沸点往往是\_\_\_\_\_。

11. 下列分子和离子  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{ICl}_2^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  和  $\text{SF}_4$  的几何构型分别是  
 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

12. 现有下列物质:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}_2$ ,   
 不存在氢键的是\_\_\_\_\_；有分子内氢键的是\_\_\_\_\_；  
 有分子间氢键，且氢键键能最大的是\_\_\_\_\_。

13. 根据价层电子对互斥理论,  $\text{PCl}_3$  分子的几何构型是\_\_\_\_\_,  $\text{XeF}_2$  分子的几何构型是\_\_\_\_\_,  $\text{SnCl}_2$  的几何构型是\_\_\_\_\_,  $\text{AsF}_5$  分子的几何构型是\_\_\_\_\_,  $\text{ClF}_3$  分子的几何构型是\_\_\_\_\_。

14. 原子轨道线性组合分子轨道的三条原则是:

(1)\_\_\_\_\_, (2)\_\_\_\_\_,  
 (3)\_\_\_\_\_。

15. 用 VSEPR 指出下列分子或离子的空间几何构型:

$\text{PO}_4^{3-}$  \_\_\_\_\_,

$\text{PbCl}_2$  \_\_\_\_\_,  $\text{AlF}_6^{3-}$  \_\_\_\_\_。

## 三、问答题 (共 7 题)

16. 试说明下列各分子中中心原子的杂化类型、分子的几何构型, 并指出各自分子之间可能存在哪些分子间作用力:  $\text{NF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ClF}_3$

17. 确定下列变换中, 杂化轨道和空间排布变化情况。

(1)  $\text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{BF}_4^-$ ; (2)  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ ; (3)  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_4^+$ ; (4)  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_6^-$ ;

18. 二甲醚 ( $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ ) 和乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 为同分异构体, 它们的沸点分别是  $-23^\circ\text{C}$  和  $78.5^\circ\text{C}$ , 为什么差别这样大?

19.  $\text{SiCl}_4$  沸点较高 ( $57.6^\circ\text{C}$ ),  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  沸点较低 ( $-30.4^\circ\text{C}$ ), 为什么?

20. 说明卤素单质的熔、沸点随原子序数增加而递增的原因。

	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
m.p./°C	-220	-101	-7	113.5
b.p./°C	-188	-35	59	184

21. 请填空回答：

	NH <sub>3</sub>	BBr <sub>3</sub>
中心原子杂化轨道 (注明等性或不等性)		
分子几何构型		
共价键有无极性		
分子有无极性		
分子间作用力		

22.

请填空回答：

	BeCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SF <sub>6</sub>
中心原子杂化轨道 (注明等性或不等性)			
中心原子价层电子对构型			
分子空间构型			
分子有无极性			无

## 第十章 共价键与分子间力练习题 (参考答案)

### 一、选择题 (共 9 题)

1. (D) 2. (B) 3. (B) 4. (C) 5. (B) 6. (D) 7. (C) 8. (B) 9. (A)

### 二、填空题 (共 6 题)

10. 方向, 饱和, 升高, 较低

11. 四面体形、三角锥形、角形、四面体形、变形四面体。

12.  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{HNO}_3$ , ;  $\text{HF}_2^-$

13. 三角锥, 直线形, V型, 三角双锥, T型

14. a. 能量相近 b. 轨道最大重叠 c. 对称性匹配

15. 正四面体形 V形 八面体形

### 三、问答题 (共 7 题)

16.

$\text{NF}_3$	$\text{BF}_3$	$\text{ClF}_3$
N以不等性 $sp^3$ 杂化	B以等性 $sp^2$ 杂化	Cl以不等性 $sp^3d$ 杂化
三角锥	平面三角形	近似T型
取向力, 诱导力, 色散力	色散力	取向力, 诱导力, 色散力

17.

(1)	(2)	(3)	(4)
$\text{BF}_3 \text{ ® } \text{BF}_4^-$	$\text{H}_2\text{O} \text{ ® } \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{PCl}_5 \text{ ® } \text{PCl}_4^+$	$\text{PCl}_5 \text{ ® } \text{PCl}_6^-$
$sp^2 \text{ ® } sp^3$	$sp^3 \text{ ® } sp^3$	$sp^3d \text{ ® } sp^3$	$sp^3d \text{ ® } sp^3d^2$
平面三角形 ®	V形 ®	三角双锥形 ®	三角双锥形 ®
正四面体	三角锥形	正四面体形	正八面体形

18. 因为乙醇分子间形成氢键, 加强了分子间作用力, 所以沸点大大高于分子间不存在氢键的二甲醚。

19. 除了少数强极性分子( $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )外, 大多数分子间作用力以色散力为主, 色散力随分子量增加而增加。以上两分子 $\text{SiCl}_4$ 是非极性分子,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ 是弱极性分子, 它们分子间作用力都是以色散力为主, 又因 $\text{SiCl}_4$ 的相对分子质量 >  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ 的相对分子质量, 所以前者的色散力大于后者, 因而前者沸点高于后者。

20. 这些分子都是非极性分子, 分子间作用力是色散力, 而色散力随分子中电子数目增加, 原子变大, 外层电子离核较远, 分子变形增加, 所以色散力增加, 因而熔、沸点逐渐增加。

21.

	$\text{NH}_3$	$\text{BBr}_3$
中心原子杂化轨道 (注明等性或不等性)	不等性 $sp^3$	等性 $sp^2$
分子几何构型	三角锥形	平面三角形
共价键有无极性	有	有



6. 在  $[\text{Co}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  配离子中，中心离子的配位数为..... ( )

- (A) 3                      (B) 4                      (C) 5                      (D) 6

7.  $\text{HCN}$  的离解常数为  $K_a$ ， $\text{AgCl}$  的溶度积常数为  $K_{sp}$ ， $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  的稳定常数为  $K_{\text{稳}}$ ，反应

$\text{AgCl} + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^-$  的平衡常数  $K$  为..... ( )

- (A)  $K_a \cdot K_{sp} \cdot K_{\text{稳}}$                       (B)  $K_a + K_{sp} + K_{\text{稳}}$   
(C)  $2K_a + K_{sp} + K_{\text{稳}}$                       (D)  $K_a^2 \cdot K_{sp} \cdot K_{\text{稳}}$

## 二、填空题 (共 8 题)

8. 下列生物配合物的中心金属离子分别为：

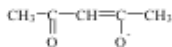
- (1) 叶绿素：\_\_\_\_\_；  
(2) 辅酶  $\text{B}_{12}$ ：\_\_\_\_\_；  
(3) 铜蓝蛋白：\_\_\_\_\_；  
(4) 羧肽酶 A：\_\_\_\_\_。

9.

配位化合物  $\text{H}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$  的中心离子是\_\_\_\_\_，配位原子是\_\_\_\_\_，配位数为\_\_\_\_\_，它的系统命名的名称为\_\_\_\_\_。

10.  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  的磁矩为 4.90 B.M.，试指出：

- (1) 中心原子氧化态\_\_\_\_\_， (2) 中心原子的配位数\_\_\_\_\_，  
(3) 中心原子未成对电子数\_\_\_\_\_， (4) 配合物的空间构型\_\_\_\_\_，  
(5) 中心原子的杂化轨道类型\_\_\_\_\_。



注：acac 为乙酰丙酮根

11. 下列各配离子，其稳定性大小对比关系是 (用 < 或 > 表示)

- (1)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$   
(2)  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$   
(3)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   
(4)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

12.

根据价键理论填写下表：

配合物	磁矩/B.M.	中心体杂化轨道类型	配合物空间结构



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	1.73		
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0		
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	0		
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	5.92		
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	0		

13. 第一系列过渡元素 $\text{M}^{2+}$ 最外层电子数为16, 则该离子为\_\_\_\_\_, M属于\_\_\_\_\_族,  $\text{M}^{2+}$ 与 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 分别作用形成 $\text{MCl}_4^{2-}$ 、 $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$ 配离子, 这两个配离子中 $\text{M}^{2+}$ 所采用的杂化轨道分别是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_, 配离子几何构型分别是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

14. 四异硫氰根合钴(II)酸钾和二氯化亚硝酸根·三氨·二水合钴(III)两者的结构简式分别为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

15. 五氰·一羰基合铁(II)配离子、二氯·二羟基·二氨合铂(IV)、四硫氰根·二氨合铬(III)酸铵、二水合一溴化二溴·四水合铬(III)和六氰合钴(III)酸六氨合铬(III)的结构简式依次是\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

### 三、计算题 (共10题)

17.

$1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ 溶液中加入 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $1.0 \text{ dm}^3$ , 求平衡时溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度。 $(K_{\text{稳}} = 2.09 \times 10^{13})$

18.

已知:

(a) 某配合物的组成(质量分数)是: Cr 20.0%;  $\text{NH}_3$  39.2%; Cl 40.8%。它的化学式量是260.6 (原子量: Cr 52.0; Cl 35.5; N 14.0; H 1.00);

(b)  $25.0 \text{ cm}^3 0.052 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 该溶液和 $32.5 \text{ cm}^3 0.121 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 恰好完全沉淀;

(c) 往盛有该溶液的试管中加NaOH, 并加热, 在试管口的湿pH试纸不变蓝。

根据上述情况,

(1) 判断该配合物的结构式;

(2) 写出此配合物的名称;

(3) 指出配离子杂化轨道类型;

(4) 推算自旋磁矩。

19.

请根据下列数值讨论在热力学标准状态下,  $\text{Fe}^{3+}$ 及 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

与 $\text{I}_2$ 、 $\text{I}^-$ 的反应倾向，计算反应的平衡常数。

$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.770 \text{ V} \quad \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{ V}$$

$$K_{\text{稳}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 1.0 \times 10^{42} \quad K_{\text{稳}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 1.0 \times 10^{35}$$

20.

$$\text{已知: } \text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} \quad \varphi^\ominus = 1.848 \text{ V}$$

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad \varphi^\ominus = -0.829 \text{ V}$$

$$K_{\text{稳}}([\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1.0 \times 10^{19}, \quad K_{\text{稳}}([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}) = 1.0 \times 10^{64}$$

试通过计算讨论 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 在水溶液中的稳定性。

21.

用下列数据，确定在 $25^\circ\text{C}$ 下 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子的稳定常数。

$$\varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.400 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cd}) = -0.610 \text{ V}$$

22.

通过计算有关平衡常数，说明Au不溶于硝酸（生成 $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$ 和 $\text{NO}(\text{g})$ ）而溶于王水（生成 $\text{AuCl}_4^-$ 和 $\text{NO}(\text{g})$ ）。

$$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Au}(\text{s}) \quad \varphi^\ominus = 1.500 \text{ V}$$

$$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \varphi^\ominus = 0.957 \text{ V}$$

$$K_{\text{稳}}(\text{AuCl}_4^-) = 7.7 \times 10^{33}$$

23.

在 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液中悬浮着一些 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的固体，将 $\text{NaOH}$ 溶液加入到上述溶液中，直到所有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 恰好溶解为止。此时溶液的pH值为13.00，计算溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的离子浓度？

$$(K_{\text{sp}}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 4.5 \times 10^{-17}, \quad K_{\text{稳}}(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}) = 2.9 \times 10^{15})$$

24.

通过计算说明下列氧化还原反应能否发生？若能发生，写出化学反应方程式。

(假设有关物质的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，已知 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771 \text{ V}$ ，

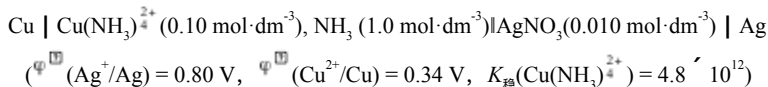
$$\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.54 \text{ V}, \quad K_{\text{稳}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 1.0 \times 10^{42}, \quad K_{\text{稳}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 1.0 \times 10^{35})$$

(1) 在含 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液中加入KI；

(2) 在 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液中先加入足量的NaCN后，再加入KI。

25.

求下列电池电动势：



26.

将23.4 g NaCl加到1.0dm<sup>3</sup> 0.10mol·dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>溶液中，若要求不析出AgCl沉淀，至少需加入多少克KCN固体(忽略因固体加入所引起的体积变化)。

( $K_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1.0 \times 10^{21}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。原子量：Cl 35.5, Na 23, K 39, C 12, N 14)

#### 四、问答题 (共1题)

27.

有一配合物，其组成(质量分数)为钴21.4 %、氢5.5 %、氮25.4 %、氧23.2 %、硫11.64%、氯12.86 %。该配合物的水溶液与AgNO<sub>3</sub>相遇时不生成沉淀，但与BaCl<sub>2</sub>溶液相遇生成白色沉淀。它与稀碱溶液无反应。若其摩尔质量为 275.64 g·mol<sup>-1</sup>。试写出(1) 此配合物的结构式；(2) 配阳离子的几何构型；(3) 已知此配阳离子为抗磁性，请写出中心离子d电子轨道图。

已知：元素 Co H N O S Cl

摩尔质量/g·mol<sup>-1</sup> 58.93 1.01 14.01 16.00 32.06 35.45

### 第十一章 配位化合物 练习题 (参考答案)

#### 一、选择题 (共7题)

1. (B) 2. (C) 3. (B) 4. (A) 5. (B) 6. (D) 7. (D)

#### 二、填空题 (共9题)

8. (1) Mg(II) (2) Co(III) (3) Cu(I) 和Cu(II) (4) Zn(II)

9. Pt<sup>2+</sup>; N, Cl; 4; 三氯·一氨合铂(II)(氢酸)

10. (1) +3 (2) 6 (3) 4 (4) 八面体形 (5)  $sp^3 d^2$

11. (1) <, (2) >, (3) <, (4) >

12.

配合物	磁矩/B.M.	中心体杂化轨道类型	配合物空间结构
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	1.73	$dsp^2$	平面正方形
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0	$sp^3$	四面体形
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	0	$d^2sp^3$	正八面体形
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	5.92	$sp^3 d^2$	正八面体形

$\text{Cr}(\text{CO})_6$	0	$d^2sp^3$	正八面体形
--------------------------	---	-----------	-------

13.  $\text{Ni}^{2+}$ , VIII,  $sp^3 d s p^2$ , 四面体形 平面正方形。

14.  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ 。

15.  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$ ;  $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ ;  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ ;  
 $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

### 三、计算题 (共10题)

17.



因 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量, 假设 $\text{Cu}^{2+}$ 全部形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{起始}} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{所以 } [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]_{\text{起始}} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_{\text{未反应}} = (6.0 - 0.10 \times 4) / 2 = 2.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{设 } [\text{Cu}^{2+}]_{\text{平衡}} = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\text{起始浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 0.050 \quad \quad 0 \quad 2.8$$

$$\text{平衡浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 0.050-x \quad \quad x \quad 2.8+4x$$

因 $x$  很小,  $0.050 - x \gg 0.050$ ,  $2.8 + 4x \gg 2.8$

$$K_{\text{稳}} = 2.09 \times 10^{13}$$

$$2.09 \times 10^{13} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0.050}{x \times 2.8^4}$$

$$\text{求得 } x = 3.9 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

18.

$$\text{由(a) } n(\text{Cr}) = \frac{20\% \times 260.6}{52.0} = 1$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{40.8\% \times 260.0}{17.0} = 6$$

$$n(\text{Cl}) = \frac{40.8\% \times 260.6}{35.5} = 3$$

$$\text{由(b) } \frac{32.5 \times 0.121}{25.0 \times 0.052} = \frac{3.93}{1.3} = 3 \text{ 可见有 } 3\text{Cl}^- \text{ 在外界}$$

由(c) 知 $\text{NH}_3$ 全在内界

(1)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

(2) 三氯化六氨合铬(III)

(3)  $d^2sp^3$  杂化

$$(4) m = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(3+2)} = 3.9 \text{ (B.M.)}$$

19.

$$\text{因为 } \varphi^{\text{III}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.770 \text{ V} \quad \varphi^{\text{III}}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535 \text{ V}$$

$$\text{所以 } \text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2 \text{ 反应会发生 } E^{\text{III}} = 0.235 \text{ V}$$

$$\lg K = \frac{zE^{\text{III}}}{0.0591} = \frac{1 \times 0.235}{0.0591} = 3.98 \quad K = 9.5 \times 10^3$$

$$\begin{aligned} \text{因为 } \varphi^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] &= \varphi^{\text{III}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.059}{1} \lg \frac{K_{\text{III}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}{K_{\text{III}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})} \\ &= 0.770 + \frac{0.059}{1} \lg (1 \times 10^{-7}) \\ &= 0.770 - 0.41 = 0.36 \text{ (V)} \end{aligned}$$

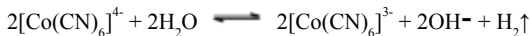
$$\text{所以 } \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \frac{1}{2} \text{I}_2 = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{I}^- \text{ 反应会发生 } E^{\text{III}} = 0.18 \text{ V}$$

$$\lg K' = \frac{zE^{\text{III}}}{0.059} = \frac{1 \times 0.18}{0.059} = 3.1 \quad K' = 1 \times 10^3。$$

20.

$$\begin{aligned} \varphi^{\text{III}}([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}) &= \varphi^{\text{III}}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - 0.0591 \lg \frac{K_{\text{III}}([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-})}{K_{\text{III}}([\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-})} \\ &= 1.808 - 0.0591 \lg \frac{1.0 \times 10^{64}}{1.0 \times 10^{19}} = -0.852 \text{ V} \end{aligned}$$

按  $\varphi^{\text{III}}$  值,  $\text{H}_2\text{O}$  可氧化  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$



$$\lg K = \frac{2[-0.829 - (-0.852)]}{0.0591} = 0.778 \quad K = 6.0$$

所以  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  在水溶液中不稳定。

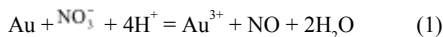
21.

$$\varphi^{\text{III}}(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cd}) = \varphi^{\text{III}}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = \varphi^{\text{III}}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{K_{\text{III}}}$$

$$-0.610 = -0.400 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

$$K_{\text{稳}} = 1.31 \times 10^7$$

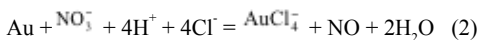
22.



$$\lg K_1^{\ominus} = \frac{3 \times (0.957 - 1.500)}{0.0591}$$

$$K_1^{\ominus} = 3 \times 10^{-28}$$

因为K值太小，所以Au不溶于硝酸。

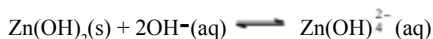


$$K_2^{\ominus} = K_1^{\ominus} K_{\text{稳}} = 3 \times 10^{-28} \times 7.7 \times 10^{33} = 2 \times 10^6$$

由于K值较大，所以Au能溶于王水。

23.

$$\text{pH} = 13.00, \quad [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\text{平衡浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \quad \quad 1.0 \times 10^{-1} \quad \quad \quad x$$

$$\frac{x}{(1.0 \times 10^{-1})^2} = K_{\text{sp}}(\text{Zn(OH)}_2) \cdot K_{\text{稳}}(\text{Zn(OH)}_4^{2-}) = 0.13$$

$$x = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\frac{1.3 \times 10^{-3}}{[\text{Zn}^{2+}](1.0 \times 10^{-1})^4} = 2.9 \times 10^{15}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 4.5 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

24.

(1)  $\text{Fe}^{3+}$  只能作氧化剂，而  $\text{I}^-$  只能作还原剂。

$$\text{因为 } \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.771 - 0.54 = 0.23 (\text{V}) > 0$$

所以反应  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$  能自发进行。

(2) 因为  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  都能与  $\text{CN}^-$  生成稳定性不同的配合物，故电对  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的电极电势发生了改变，即为：

$$\varphi^{\ominus}(\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}) = \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \lg \frac{K_{\text{稳}}(\text{Fe(CN)}_6^{4-})}{K_{\text{稳}}(\text{Fe(CN)}_6^{3-})}$$

$$= 0.771 + 0.059 \lg \frac{1.0 \times 10^{-35}}{1.0 \times 10^{-42}} = 0.36 \text{ (V)}$$

若此条件下设法构成原电池，假设  $\text{Fe}^{3+}$  仍在正极一方，则：

$$\varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = 0.36 - 0.54 = -0.18 \text{ (V)} < 0$$

所以  $\text{Fe}^{3+}$  溶液中先加入  $\text{NaCN}$  后，再加入  $\text{KI}$ ，则不能发生氧化还原反应。

25.

$$\text{正极: } \varphi = \varphi_{\text{Ag}^+} + \frac{0.059}{1} \lg [\text{Ag}^+] = 0.80 + \frac{0.059}{1} \lg (1.0 \times 10^{-2}) = 0.68 \text{ (V)}$$

$$\text{负极: 从配位平衡得: } [\text{Cu}^{2+}] = 2.1 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\varphi = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg (2.1 \times 10^{-14}) = -0.06 \text{ (V)}$$

$$\text{电池电动势 } E = 0.68 - (-0.06) = 0.74 \text{ (V)}$$

26.

$$\text{加入 NaCl 后, } [\text{Cl}^-] = 23.4 / 58.5 = 0.400 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$\text{若不析出 AgCl 沉淀, } [\text{Ag}^+] = 1.8 \times 10^{-10} / 0.400 = 4.5 \times 10^{-10} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$



$$\text{平衡浓度/mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 4.5 \times 10^{-10} \quad x \quad 0.10$$

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

$$1.0 \times 10^{21} = \frac{0.10}{4.5 \times 10^{-10} [\text{CN}^-]^2}$$

$$[\text{CN}^-] = 4.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{所以需加入 KCN 的质量: } (0.10 \times 2 + 4.7 \times 10^{-7}) \times 65 = 13 \text{ (g)}$$

#### 四、问答题 (共 1 题)

27.

(1) 确定配合物的结构，设此配合物为 100 g。

$$n_{\text{Co}} = 21.4 / 58.93 = 0.363 \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{H}} = 5.5 / 1.01 = 5.4 \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{N}} = 25.4 / 14.01 = 1.81 \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{O}} = 23.2 / 16.00 = 1.45 \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{S}} = 11.64 / 32.06 = 0.363 \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{Cl}} = 12.86 / 35.45 = 0.3627 \text{ (mol)}$$


将以上各  $n_x$  分别除以 0.363 可得  $\text{Co:H:N:O:S:Cl} = 1:15:5:4:1:1$

并算出此配合物摩尔质量恰好为  $275.64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

因为  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$  说明  $\text{SO}_4^{2-}$  在外界，而此配合物不与  $\text{AgNO}_3$  及稀碱溶

液反应,说明 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NH}_3$ 在内界,所以配合物的结构式为 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ 。

(2)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 为八面体形。

(3) 中心离子 $\text{Co}^{3+}$ 的3d电子轨道图为  。

### 滴定分析与分光光度法练习题

#### 一、选择题

- 高锰酸钾滴定法中酸化溶液时用的酸是 ( C )  
A.  $\text{HNO}_3$  B.  $\text{HCl}$  C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  D.  $\text{HAC}$
- 下列物质能用直接法配制标准溶液的是 ( A )  
A.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  B.  $\text{KMnO}_4$  C.  $\text{NaOH}$  D.  $\text{HCl}$
- 直接碘量法终点出现 ( C )。  
A. 棕色 B. 血红色 C. 蓝色消失 D. 蓝色
- 消除或减小随机误差常用的方法是 ( D )  
A. 空白实验 B. 对照实验 C. 标准实验 D. 多次平行测定
- 决定溶液酸碱度强弱的是 ( A )  
A.  $\text{H}^+$  的浓度 B.  $\text{OH}^-$  的浓度 C.  $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$  浓度之乘积 D.  $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$  浓度的相对大小比
- 0.1mol/L  $\text{HAc}$  溶液中  $\text{H}^+$  浓度为 ( C ) ( $K_{a,\text{HAc}} = 1.75 \times 10^{-5}$ )  
A. 0.1mol/L B. 0.01mol/L C.  $1.33 \times 10^{-3}$  mol/L D.  $7.4 \times 10^{-5}$  mol/L
- 将  $\text{pH} = 5.0$  的盐酸溶液与  $\text{pH} = 9.0$  的氢氧化钠溶液等体积混合后溶液的  $\text{pH}$  值为 ( A )  
A. 7 B. 8 C. 6 D. 7.5
- 碘量法所用的指示剂为 ( A )  
A. 淀粉 B. 二苯胺磺酸钠 C. 高锰酸钾 D. 铬黑T
- 下面的试剂中,能用直接法配制标准溶液的是 ( B )  
A.  $\text{KMnO}_4$  B.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  C.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  D.  $\text{NH}_4\text{SCN}$

#### 二、计算题

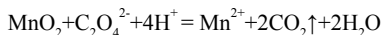
- 称取纯  $\text{KIO}_x$  试样0.5000g,将碘还原成碘化物后,用0.1000mol/L  $\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定,用去23.36mL。计算分子式中的x。(原子量: K: 39, I: 127, O: 16)
- 0.088mg  $\text{Fe}^{3+}$ ,用硫氰酸盐显色后,在容量瓶中用水稀释到50mL用1cm比色皿,在波长480nm处测得 $A = 0.740$ 。计算吸光系数 $\alpha$ ,摩尔吸光系数 $\epsilon$ ? ( $\text{Fe}$ 原子量: 55.85)
- 用一般吸光光度法测定0.0010mol/L 锌标准溶液和含锌试液,分别测得 $A = 0.700$ 和 $A = 1.000$ ,两种溶液的透射比相差多少?如用0.0010mol/L 锌标准溶液作参比溶液,试液的吸光度是多少?
- 用30.00mL某 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液恰能氧化一定的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,同样质量的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又恰能与25.20mL浓度为0.2012mol/L的 $\text{KOH}$ 溶液反应。计算此 $\text{KMnO}_4$ 溶液的浓度。



5. 有50.00 mL含 $\text{Cd}^{2+}$  5.0  $\mu\text{g}$ 的溶液, 用10.0 mL二苯硫脲-氯仿溶液萃取(萃取率 $\approx 100\%$ )后, 在波长为518 nm处, 用1cm比色皿测量得 $T=44.5\%$ 。求吸收系数 $a$ 、摩尔吸收系数 $\kappa$ 各为多少? ( $\text{Cd}$ 的原子量为112.4) (10分)

6. 某试液显色后用2.0cm比色皿测量时, 透射比 $T$ 为50.0%。若用1.0cm或5.0cm比色皿测量,  $T$ 及 $A$ 各为多少。

7. 称取含有 $\text{MnO}_2$ 的试样1.000g, 在酸性溶液中加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.4020g, 其反应为:



过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 用0.02000 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$ 标准溶液进行滴定, 到达终点时消耗20.00mL, 计算试样中 $\text{MnO}_2$ 的质量分数。(  $\text{MnO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的相对分子量分别为86.94和134.0)

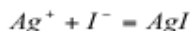
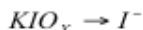
滴定分析与分光光度法练习题答案

### 一、选择题

1.C 2.A 3.C 4.D 5.A 6.C 7.A 8.A 9.B

### 二、计算题

1.解: 有关反应为:



则

$$\therefore n_{\text{KIO}_x} = n_{\text{I}^-} = n_{\text{AgNO}_3}$$

$$n_{\text{AgNO}_3} = (cV)_{\text{AgNO}_3} = 0.1000 \times 23.36 \times 10^{-3} = 0.002336(\text{mol})$$

$$\text{则: } n_{\text{KIO}_x} = \left(\frac{m}{M}\right)_{\text{KIO}_x} = \frac{0.5000}{39 + 127 + 16x} = 0.002336$$

解得:  $x=3$

2.解: 由朗伯—比尔定律知:

$$A = ab\rho, \rho = \frac{m_{\text{Fe}^{3+}}}{V(L)} = \frac{0.088 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} = \frac{0.088}{50} = 1.76 \times 10^{-3} (\text{mol} / \text{L})$$

$$a = \frac{A}{b\rho} = \frac{0.740}{1 \times 1.76 \times 10^{-3}} = 4.20 \times 10^2 \text{ L} / \text{g} \cdot \text{cm}$$

由 $\epsilon = \alpha M$ 得:

$$\epsilon = 55.85 \times 4.20 \times 10^2 = 2.348 \times 10^4 \text{ L} / \text{mol} \cdot \text{cm}$$

3.解: (1) 设 $A=0.700$ 时, 透射比为 $T_1$ , 则  $T_1 = 10^{-A} = 10^{-0.700} = 20\%$

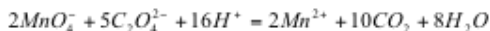
设 $A=1.000$ 时, 透射比为 $T_2$ , 则  $T_2 = 10^{-A} = 10^{-1.000} = 10\%$

透射比的差为:  $\Delta T = T_1 - T_2 = 20\% - 10\% = 10\%$

(2) 示差法测定时, 设试液的吸光度与透射比分别为 $A_r$ 和 $T_r$ , 则

$$T_r = \frac{100\% \times 10\%}{20\%} = 50\%$$

$$\text{则: } A_r = -\lg T_r = -\lg 50\% = 0.301$$



4.解: 有关反应为:  $HC_2O_4^- + OH^- = 2CO_2 + H_2O$

化学计量关系为:  $n_{MnO_4^-} = \frac{2}{5} n_{C_2O_4^{2-}} = \frac{2}{5} n_{KOH}$

即:

$$(cV)_{MnO_4^-} = \frac{2}{5} (cV)_{KOH} = \frac{2}{5} \times (0.2012 \times 25.20)$$

$$c_{MnO_4^-} = \frac{\frac{2}{5} \times (0.2012 \times 25.20)}{30.00} = 0.06760 \text{ mol/L}$$

5.解: 先计算显色溶液的吸光度:  $A = -\lg T = -\lg 44.5\% = 0.352$

用10.0mL有机溶剂萃取后 $Cd^{2+}$ 的物质质量浓度和质量浓度分别为:

$$c = \frac{m/M}{V} = \frac{5.0 \times 10^{-6} / 112.4}{10 \times 10^{-3}} = 4.4 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{5.0 \times 10^{-6}}{10 \times 10^{-3}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ (g/L)}$$

$$\text{由 } A = \epsilon bc, \text{ 得 } \epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.352}{1 \times 4.4 \times 10^{-6}} = 8.0 \times 10^4 \text{ (L/mol} \cdot \text{cm)}$$

$$\text{由 } A = ab\rho, \text{ 得 } a = \frac{A}{b\rho} = \frac{0.352}{1 \times 5.0 \times 10^{-4}} = 7.04 \times 10^2 \text{ (L/g} \cdot \text{cm)}$$

6.解:

$$b = 2.0 \text{ cm 时 } T = 50\%, A = -\lg T = 0.30$$

$$b = 1.0 \text{ cm 时 } A_1 = \frac{A}{2} = 0.15, T_1 = 71\%$$

$$b = 5.0 \text{ cm 时 } A_5 = \frac{5}{2} A = 0.75, T_5 = 18\%$$

7. 解:

$$\omega_{\text{MnO}_2} = \frac{(n_{\text{NaC}_2\text{O}_4} - \frac{5}{2}n_{\text{KMnO}_4}) \times M_{\text{MnO}_2}}{m_{\text{MnO}_2}} \times 100\%$$

$$= \frac{(\frac{0.4020}{134.0} - \frac{5}{2} \times 0.02000 \times 20.00 \times 10^{-3})}{1.000} \times 100\% = 17.39\%$$

## 第十二章 滴定分析练习

### 一、选择题 (单选题)

- 根据有关数据, 判断下列浓度为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的弱酸或弱碱中, 能被直接准确滴定的是 (A)  
 (A) HF ( $\text{pK}_a=3.46$ ) (B) HCN ( $\text{pK}_a=9.21$ )  
 (C) NaAC ( $\text{pK}_b=9.26$ ) (D)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pK}_a=9.26$ )
- 滴定管的读数误差为  $\pm 0.01\text{mL}$ 。欲使读数的相对误差不大于  $0.1\%$ , 使用  $50\text{mL}$  的滴定管, 则消耗滴定剂的体积应为 (D)  
 (A)  $10\text{mL}$  (B) 大于  $10\text{mL}$   
 (C)  $20\text{mL}$  (D)  $20\sim 25\text{mL}$
- 以下关于偶然误差的叙述中, 正确的是 ( )  
 (A) 大小误差出现的几率相等  
 (B) 正负误差出现的几率相等  
 (C) 正误差出现的几率大于负误差  
 (D) 负误差出现的几率大于正误差
- 下列方法中可减、免分析测定中的系统误差的是 (A)  
 (A) 进行仪器校正 (B) 增加测定次数  
 (C) 认真细心操作 (D) 保持实验室温度、湿度稳定
- 下列各表述中, 最能说明偶然误差小的是 (B)  
 (A) 高精密度 (B) 与已知含量的试样多次分析结果的平均值一致  
 (C) 标准偏差大 (D) 仔细校正天平砝码和容量仪器
- 今有  $0.400\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液  $1\text{L}$ , 欲配制为  $0.500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 需加入  $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 多少毫升 ( )  
 (A)  $300$  (B)  $150$   
 (C)  $100$  (D)  $200$
- 若动脉血的 pH 为  $7.40$ ,  $[\text{HCO}_3^-]=0.024\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 已知  $\text{pK}_{a1}=6.38$ ,  $\text{pK}_{a2}=10.25$ , 则  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  为 ( )  
 (A)  $2.3 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (B)  $2.3 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 (C)  $4.6 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (D)  $4.6 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 已知 HCOOH 的  $\text{pK}_a=3.74$ , 由它及其共轭碱所组成的缓冲液能控制的适宜 pH 缓冲范围为 ( )  
 (A)  $1.0\sim 2.0$  (B)  $1.74\sim 3.74$   
 (C)  $2.74\sim 4.74$  (D)  $3.74\sim 5.74$
- 采用酸碱滴定法, 用 NaOH 标准溶液滴定  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  等浓度的 HCl 和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的混合溶液, 在滴定曲线上, 可能出现几个滴定突跃 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  的各级  $\text{pK}_a$  为  $2.12$ ,  $7.20$ ,  $12.36$ ) ( )  
 (A)  $1$  (B)  $2$  (C)  $3$  (D) 不能确定
- 选择酸碱指示剂时可以不考虑的因素是 ( )  
 (A) 滴定突跃范围 (B) 指示剂的颜色变化和滴定方向

- (C) 指示剂的变色范围 (D) 指示剂的相对分子质量
11. 标定NaOH溶液常用的基准物有 ( )  
A 无水 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  B 硼砂 C 邻苯二甲酸氢钾 D  $\text{CaCO}_3$
12. 与缓冲溶液的缓冲容量大小有关的因素是 ( )  
A 缓冲溶液的pH范围 B 共轭酸碱对的解离常数大小  
C 缓冲溶液组分的浓度比 D 外加的酸或碱
13. 下列物质能用直接法配制标准溶液的是 ( )  
A  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  B  $\text{KMnO}_4$  C  $\text{NaOH}$  D  $\text{HCl}$
14. 从精密度好就可判断分析结果可靠的前提是 ( )  
A 偶然误差小 B 系统误差小  
C 标准偏差小 D 相对偏差小
15. 某试样经二次平行测定得平均含量为30.6%，而真实含量为30.3%，则30.6-30.3=0.3(%)为 ( )  
A 相对误差 B 绝对误差  
C 绝对偏差 D 相对偏差

## 二、填空题

1. 用部分失去结晶水的草酸作为基准物质来标定NaOH溶液，而后按 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式计算NaOH浓度。问该溶液的浓度是偏高还是偏低了\_\_\_\_，这样引起的误差属于\_\_\_\_误差。
2. 已知吡啶的 $K_b=1.7 \times 10^{-9}$ ，则其共轭酸的 $K_a$ =\_\_\_\_\_。已知氨水的 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ ，则其共轭酸的 $K_a$ =\_\_\_\_\_。
3. 多次分析结果的重现性愈\_\_\_\_，则分析的精密度愈\_\_\_\_\_。
4. 下列数据的有效数字位数各是(1)0.4010\_\_\_\_(2) $4.2+0.5678$ 的计算结果\_\_\_\_(用数值表示)。
5. 对于一元弱酸HA，当 $\text{pH} < \text{p}K_a$ 时，溶液中\_\_\_\_形态占优势；当 $\text{pH} > \text{p}K_a$ 时，溶液中\_\_\_\_为主要形态，因此，可通过控制溶液的\_\_\_\_以得到所需要的某种形态。
6. 当用一元强碱滴定一元强酸时，若酸和碱的浓度均增大10倍，则化学计量点前0.1%的pH减小\_\_\_\_单位，化学计量点的pH\_\_\_\_，化学计量点后0.1%的pH增大\_\_\_\_\_。
7. 化学反应必须符合\_\_\_\_，\_\_\_\_，\_\_\_\_才可用于直接滴定分析。

## 三、问答题

1. 标定NaOH溶液时，邻苯二甲酸氢钾中混有邻苯二甲酸，对测定结果有何影响？为什么？
2. 酸碱滴定中，影响滴定突跃大小的因素是什么？若突跃大，会有哪些好处？

## 四、计算题

1. 今有 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸与等浓度的氯化铵的混合液。计算 (1) 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH溶液滴定混合液中甲酸至化学计量点时溶液的pH值。(2) 选择哪种指示剂？( $\text{HCOOH}$ 的 $K_a=1.8 \times 10^{-4}$ ， $\text{NH}_3$ 的 $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ ) (10分)

2. 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH滴定 $20.00 \text{ mL}$ 的 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液时, 计算化学计量点时的pH值; 化学计量点附近的滴定突跃为多少? (10分)
3. 某铁矿石中铁的质量分数为39.19%, 若甲的测定结果(%)是: 39.12, 39.15, 39.18; 乙的测定结果(%)为: 39.19, 39.24, 39.28。试比较甲乙两人测定结果的准确度和精密度(精密度以标准偏差和相对标准偏差表示)。(10分)
4. (1)等体积的 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaAc和 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl溶液混合, 计算pH值。  
(HAc的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ )  
(2)  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOONa溶液, 计算pH值。(HCOOH的 $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ )  
(10分)
5. 取 $25.00 \text{ mL}$ 苯甲酸溶液, 用 $20.70 \text{ mL}$   $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定至化学计量点, (1) 计算苯甲酸溶液的浓度; (2) 求化学计量点的pH; (3) 应选择哪种指示剂。(苯甲酸的 $K_a = 6.2 \times 10^{-5}$ ) (10分)
6. 有一含 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与NaOH的混合物。现称取试样 $0.5895 \text{ g}$ , 溶于水中, 用 $0.3000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl滴定至酚酞变色时, 用去HCl  $24.08 \text{ mL}$ ; 加甲基橙后继续用HCl滴定, 又消耗HCl  $12.02 \text{ mL}$ 。试计算试样中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与NaOH的质量分数。(  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和NaOH的相对分子质量分别为106.0和40.00) (10分)
7. 准确称取 $0.5877 \text{ g}$ 基准试剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 在 $100 \text{ mL}$ 容量瓶中配制成溶液, 其浓度为多少? 吸取该标准溶液 $20.00 \text{ mL}$ 标定某HCl溶液, 滴定中用去HCl溶液 $21.96 \text{ mL}$ , 计算该HCl溶液的浓度。(  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的相对分子质量为105.99 )  
(标定反应:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) (8分)

## 滴定分析练习题答案

### 一、选择题

1.A 2.D 3.B 4.A 5.A 6.D 7.B 8.C 9.B 10.D 11.C 12.D 13.A 14.B 15.B

## 二、填空题

1. 偏低, 系统

2.  $5.9 \times 10^{-6}$ ,  $5.6 \times 10^{-10}$

3. 好, 高

4. 四位, 4.8

5. HA, A<sup>-</sup>, pH

6. 1, 不变, 1

7. 反应完全, 反应速度快, 有合适的指示剂

## 三、问答题

1. 答: 测定结果会偏低, 邻苯二甲酸中有两个质子参与与NaOH的反应, 导致NaOH溶液体积消耗偏大, 带入计算式中最终导致NaOH溶液浓度偏低。

2. 答: 酸碱滴定中, 影响滴定突跃大小的因素是被滴定酸或碱的解离常数以及酸或碱的分析浓度, 一般解离常数越大、酸或碱的分析浓度越大, 其滴定突跃越大; 滴定突跃大, 终点时指示剂的变色会较为敏锐。

## 四、计算题

1. 解: (1)  $\because \text{HCOOH}$  的  $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ ,  $\text{NH}_4^+$  的  $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$

$\therefore \text{NaOH}$  溶液只能滴定混合液中的甲酸, 滴定产物为  $\text{HCOO}^-$  和  $\text{NH}_4^+$ , 是弱酸弱碱溶液, 属两性物质溶液

$$c_{\text{NH}_4^+} \cdot K_{a,\text{NH}_4^+} = 0.05 \cdot 10^{-9.26} \geq 20K_w$$

$$\therefore c_{\text{HCOO}^-} \geq 20K_{a,\text{HCOOH}}$$

$$H^+ = \sqrt{K_{a,\text{NH}_4^+} \cdot K_{a,\text{HCOOH}}} = \sqrt{10^{-9.26} \cdot 10^{-3.74}} = 10^{-6.50} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore \text{pH} = 6.50$$

(2) 用甲基红指示剂

2. 解: 化学计量点时该体系的产物为NaCl, 所以化学计量点时的pH=7.00

滴定突跃的计算:

滴定不足0.1%, NaOH溶液滴入体积为19.98mL, 剩余的HCl溶液0.02 mL,

$$[H^+] \cdot c_{\text{HCl}} = \frac{0.02 \times 0.10}{20.00 + 19.98} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.30$$

滴定过量0.1%, NaOH溶液滴入体积为20.02mL, 剩余的NaOH溶液0.02 mL,

$$[OH^-] \cdot c_{\text{NaOH}} = \frac{0.02 \times 0.10}{20.00 + 20.02} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.70$$

滴定突跃为5.40pH单位

3. 解: 甲:  $\bar{x}_1 = \sum \frac{x}{n} = \frac{39.12\% + 39.15\% + 39.18\%}{3} = 39.15\%$

$$E_{a1} = \bar{x} - T = 39.15\% - 39.19\% = -0.04\%$$

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.03\%)^2 + (0.03\%)^2}{3-1}} = 0.03\%$$

$$\text{乙: } \bar{x}_2 = \frac{39.19\% + 39.24\% + 39.28\%}{3} = 39.24\%$$

$$E_{a2} = \bar{x} - T = 39.24\% - 39.19\% = 0.05\%$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.05\%)^2 + (0.04\%)^2}{3-1}} = 0.05\%$$

甲比乙准确度及精密度都高

4. 解: (1) 该溶液反应后是缓冲体系, 其中

$$c_{NaAc} = \frac{0.200 - 1.0 \times 10^{-2}}{2} = 9.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{HAc} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{2} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_b}{c_a} = 4.74 + \lg \frac{9.5 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-3}} = 6.02$$

$$(2) \quad c \cdot K_b \gg 0.05 \text{ 且 } \frac{c}{K_b} \gg 100$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{c \cdot K_b} = \sqrt{0.25 \times 5.6 \times 10^{-11}} = 3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 8.57$$

$$5. \text{解} (1) \quad c_{NaOH} = \frac{c_{NaOH} V_{NaOH}}{V} = \frac{0.1000 \times 20.70}{25.00} = 0.08280 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{c K_b} = \sqrt{0.04529 \times 1.0 \times 10^{-14} / 6.2 \times 10^{-5}} = 2.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 8.43$$

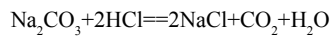
(3) 应选择酚酞为指示剂

6. 解

$$\omega_{Na_2CO_3} = \frac{(cV_2)_{HCl} \times M_{Na_2CO_3}}{m_s} \times 100\% = \frac{0.3000 \times 12.02 \times 106.0}{0.5895} \times 100\% = 64.84\%$$

$$\omega_{NaOH} = \frac{[c(V_1 - V_2)]_{HCl} \times M_{NaOH}}{m_s} \times 100\% = \frac{0.3000(24.08 - 12.02) \times 40.00}{0.5895} \times 100\% = 24.55\%$$

$$7. \text{解: } c_{Na_2CO_3} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0.5877}{105.99 \cdot 0.1000} = 0.05544 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



$$c_{HCl} \times V_{HCl} = 2c_{Na_2CO_3} \times V_{Na_2CO_3}$$

$$c_{HCl} \times 21.96 = 0.05544 \times 20.00 \times 2$$

$$c_{HCl} = 0.1010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$