

选题策划 肖锦清 陈晓军 胡 毅 付江志

责任编辑 陈晓军

封面设计 梓梓文化传播



高等学校优秀教材辅导丛书

GAO DENG XUE XIAO YOU XIU JIAO CAI FU DAO CONG SHU

- 高等数学知识要点与习题解析
- 线性代数知识要点与习题解析
- 复变函数知识要点与习题解析
- 概率论与数理统计知识要点与习题解析
- 普通物理学知识要点与习题解析
- 物理化学知识要点与习题解析
- 普通化学知识要点与习题解析
- 理论力学知识要点与习题解析
- 材料力学知识要点与习题解析
- 模拟电子技术基础知识要点与习题解析
- 数字电子技术基础知识要点与习题解析
- 信号与系统知识要点与习题解析
- 电工学知识要点与习题解析
- 电子技术知识要点与习题解析
- 电工技术知识要点与习题解析
- 电路原理知识要点与习题解析
- 电子线路(线性)知识要点与习题解析
- 电路知识要点与习题解析

ISBN 7-81073-706-6



9 787810 737067 >

ISBN 7-81073-706-6

定价: 15.80元



第1章 热化学与能源



1.1 主要内容

1.1.1 重要的基本概念

系统与相;状态与状态函数;过程与可逆过程、化学计量数与反应进度;热容与比热容;化学反应热效应(定容、定压);热力学能与热力学能变;热与功;焓与焓变;标准态;标准摩尔生成焓与反应的标准摩尔焓变。

1.1.2 主要基本定律

热力学第一定律的数学表达式为

$$\Delta U = q + w$$

热 q 与功 w 的正、负号的规定为:系统从环境得到功或热,取“+”号;系统向环境做功或放热,取“-”号。其适用于封闭系统一切过程的能量衡算。

1.1.3 主要计算公式

1. 化学反应定义式

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

化学计量数 ν_B 的正、负号规定为:对反应物取“-”号;对产物取“+”号。

2. 化学反应进度定义式

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B \text{ 或 } \xi = [n_B(\xi) - n_B(0)]/\nu_B$$

对化学反应进度的理解: ξ 是对整个反应而言,不是对参与反应的某一物质。

3. 用弹式量热计测定定容热效应 q_V



$$q_v = -[q(\text{H}_2\text{O}) + q_b] = -(C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T + C_b \Delta T) = (-\sum C) \cdot \Delta T$$

4. 在定容、不做非体积功的封闭系统中

$$\Delta U = q_v$$

5. 在定压、只做体积功的封闭系统中

$$\Delta H = q_p$$

6. 理想气体的 q_v 与 q_p 关系为

$$q_p - q_v = p\Delta V$$

$$q_{p,m} - q_{v,m} = \sum_B \nu(B, g) RT, \Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum_B \nu(B, g) RT$$

对于理想气体, $q_p = q_v$ 的条件是: 反应前后气体物质的物质的量之差 $\Delta \nu$ 等于零。

7. 298.15 K, 标准状态下, 标准摩尔反应焓与标准摩尔生成焓的计算式为

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K})$$

1.2 基本要求

1.2.1 熟练掌握

学习时应熟练掌握以下内容:

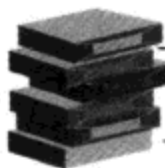
1. 宏观静止、无外场作用的封闭系统热力学第一定律的数学表达式;
2. 热和功的定义以及正负号的规定, 还有单位和性质;
3. 内能与焓的定义、性质及单位; 理想气体内能与焓的性质; $\Delta H = q_p, \Delta U = q_v$ 两式成立的条件及意义;
4. $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的定义及应用和计算; 理想气体反应中 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r U_m^\ominus$ 的关系;
5. 化学反应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的计算方法。

1.2.2 正确理解

要正确理解: 化学反应热效应; 反应进度。

1.2.3 一般了解

反应热的测量, 盖斯定律等内容只作一般了解即可。



书后思考题解答

1. 区别下列概念

(1) 系统与环境

答 人为划分出来的被研究对象叫做系统。系统以外,与系统密切相关、影响所能及的那部分物质或空间称为环境。

(2) 比热容与热容

答 热容:系统吸收的微小热量 δq 除以温度升高 dT , 即 $C = \delta q/dT$, 单位是 $J \cdot K^{-1}$ 。

比热容:用 c 表示,定义为热容除以质量(单位质量的热容),即 $c = C/m$, 单位是 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

(3) 定容反应热与定压反应热

答 定容反应热:在恒容、不做非体积功条件下,即 $\Delta V = 0, w' = 0$ 时,反应过程的热效应叫定容反应热,用 q_v 表示,即 $\Delta U = q_v$ 。或者说定容反应热在数值上等于系统热力学能的增量。

定压反应热:在恒压($\Delta p = 0$)、只做体积功条件下,反应过程的热效应叫定压反应热,用 q_p 表示,即 $\Delta H = q_p$ 。

(4) 反应热效应与焓变

答 反应热效应是指化学反应过程中放出或吸收的热,简称反应热。

焓变是指在反应过程中系统的焓的变化。在恒压、不做非体积功条件下,反应的焓变 ΔH 在数值上等于定压热效应 q_p 。

(5) 标准摩尔生成焓与反应的标准摩尔焓变

答 标准摩尔生成焓是:在标准状态下,由指定的(最稳定的)单质生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变,用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示。而反应的标准摩尔焓变是指:在标准条件下,反应过程的摩尔焓变,用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示。二者的关系是

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{ K})$$

(6) 污染型能源与清洁型能源

答 区分的依据是能源消费后是否造成了对环境的污染。煤和石油是污染型能源;水力、电力、太阳能、沼气、氢能和燃料电池等是清洁型能源。

(7) 常规能源与新能源



答 如表 1-1 所示。

表 1-1 能源的分类

利用状况	使用性质	形成条件	一次能源	二次能源
常规能源	燃料能源	煤炭、石油、天然气、生物质能		煤气、焦炭、汽油、煤油、柴油、重油、液化气、甲醇、酒精
	非燃料能源	水能		电力、蒸汽、热水、余热
新能源	燃料能源	核能		人工沼气、氢能
	非燃料能源	太阳能、风能、地热能、海洋能		激光能

(8) 有序能与无序能

答 物质内部分子杂乱无章的热运动能称为无序能;而电能、化学能、机械能等是有序能。

2. 何为化学计量数, 化学计量数与化学反应方程式的写法有何关系?

答 根据一般化学反应方程式的定义: $0 = \sum_B \nu_B B$, 其中 B 表示反应中物质的化学式, ν_B 是 B 的化学计量数。它是量纲为 1 的量。 ν_B 对反应物取“-”号, 对产物取“+”号。写法和化学反应式有关, 必须对应书写。

3. 说明反应进度 ξ 的定义及引入反应进度的意义。

答 对于一般化学反应方程式: $0 = \sum_B \nu_B B$, 反应进度 ξ 的定义式为: $d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$, ξ 的 SI 单位为 mol。引入反应进度的意义是在反应进行到任意时刻时, 可用任一反应物或产物表示反应进行的程度, 所得的值总是相等的。

4. 用弹式量热计测量反应的热效应的原理如何? 对于一般反应来说, 用弹式量热计所测量的热量是否就等于反应的热效应, 为什么?

答 要测定反应的热效应, 常用的装置叫做弹式量热计, 如图 1-1 所示。

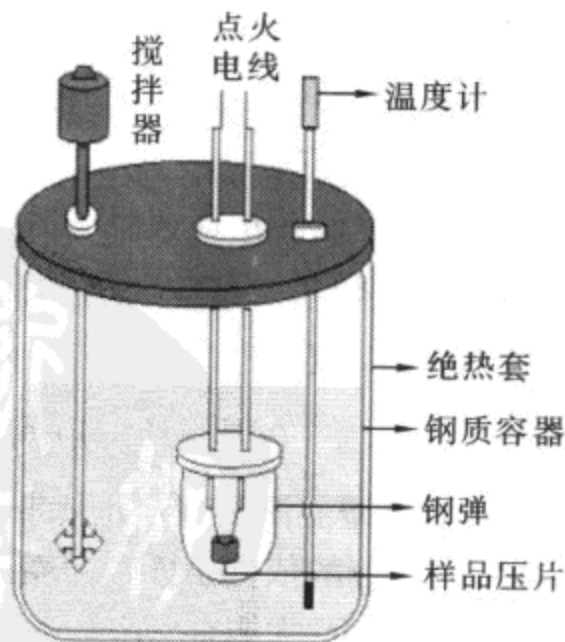


图 1-1 弹式量热计示意图

测量反应热时,将已知精确质量的反应物全部装入钢弹内,密封后将钢弹安放在钢制容器(绝热反应槽)内,然后在此槽中加入足够的已知质量的水。精确测定系统的起始温度 T_1 后,用电火花引发反应,反应放出热量,使系统升温。温度计所示温度为 T_2 。

弹式量热器所吸收的全部热量可分为两个部分:一是加入的水所吸收的热量,二是钢弹及内部物质和金属容器等(简称钢弹组件)所吸收的热量。对前一部分的热量,用 $q(\text{H}_2\text{O})$ 表示,即

$$q(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_2 - T_1) = C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T$$

对后一部分的热量,用 q_b 表示。若整个钢弹组件的总热容以 C_b 表示,则

$$q_b = C_b \cdot \Delta T$$

显然,反应所放出的热等于水和钢弹组件所吸收热的总和。从而可得

$$q = -[q(\text{H}_2\text{O}) + q_b] = -[C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T + C_b \Delta T] = (-\sum C) \cdot \Delta T$$

用这种方法可以测定很多常用燃料的燃烧反应热效应。

由于化学反应的热效应与 T 、 p 、 V 、 n 及反应物和生成物的聚集状态都有关系,同一反应可以在不同的条件下进行,弹式量热计是属于在定容条件下进行的反应过程,反应热用 q_v 表示,所以对一般反应来说,弹式量热计所测量的热量是等于反应的定容热效应。

5. 热化学方程式与一般化学反应方程式有何异同? 书写热化学方程式时有哪些应注意之处?

答 通常,一般化学反应方程式只是表示了参与反应的物质的组成、用量及反应物和生成物的性质。而热化学方程式不仅表示了上述情况,同时还表明了反应过程中能量的转换和大小,是吸热还是放热。

书写时要注意标明物质的计量数、聚集状态、反应的温度和压力、反应的方向、 ΔH 的正负。

6. 什么叫状态函数? q 、 w 、 H 是否是状态函数,为什么?

答 用来描述系统状态的性质或物理量叫状态函数。状态函数取决于状态本身,而与变化的具体途径无关。即状态一定,其值一定;殊途同归,值变相等;周而复始,值变为零。上面给出的 q 、 w 、 H 中只有 H 是状态函数,而 q 、 w 则不是状态函数,因为它们是与途径有关的,可以称为过程函数。

7. 说明下列符号的意义: q 、 q_p 、 H 、 U 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15 K)。

答 q ——反应过程中产生的热效应(吸收或放出的热量),常用单位是 J 或 kJ;

q_p ——定压条件下反应的热效应,常用单位是 J 或 kJ

H ——焓,常用单位是 J 或 kJ;

U ——系统的热力学能(内能),常用单位是 J 或 kJ;

$\Delta_r H_m^\ominus$ ——反应的标准摩尔焓变,常用单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ ——在温标为 298.15 K 时的物质的标准摩尔生成焓,常用单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. q 、 H 、 U 之间, p 、 V 、 H 、 U 之间存在哪些重要关系?试用公式表示之。

答 $\Delta U = q + w$, $q_p = \Delta H$, $\Delta U = q_v$, $H = U + pV$

9. 如何利用精确测定的 q_v 来求得 q_p 和 ΔH ?试用公式表示之。

答 利用 $q_p = \Delta H$, $q_v = \Delta U$, $q_p - q_v = \Delta nRT$, $q_p = \Delta nRT + q_v$ 的关系,在已知 q_v 的情况下可以求得 q_p 和 ΔH 。

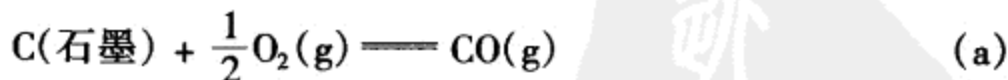
10. 理想气体状态方程中 R 的数值是多少?SI 制单位是什么?

答 R 在不同的单位制中数值是不同的,在各单位制之间的换算关系为

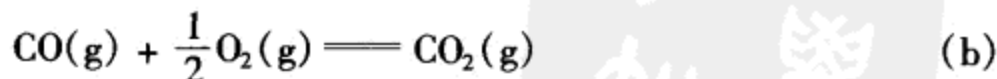
$$\begin{aligned} R &= 8.314\,510 \pm 0.000\,07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (\text{SI 制单位}) \\ &= 0.082\,06 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 62\,363 \text{ mmHg} \cdot \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1.987\,17 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

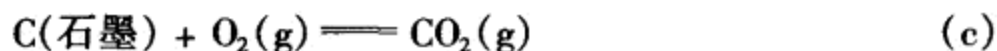
11. 如何理解盖斯定律是热力学第一定律的必然推论?盖斯定律的运算方法对 $\Delta_r H$ 等热力学函数有何重要价值?举例说明。

答 在任何过程中能量是不会自生自灭的,只能从一种形式转化为另一种形式,在转化过程中能量的总值不变,称为能量守恒与转化定律。把能量守恒与转化定律用于具体的热力学系统就得到了热力学第一定律。即在孤立系统中,能的形式可以转化,但能量的总值不变。盖斯定律为在恒容或恒压条件下,化学反应的反应热只与反应的始态和终态有关,而与变化途径无关。即总反应的热效应等于几个分步反应的热效应之和。所以盖斯定律是热力学第一定律的必然推论。当我们遇到了难于用实验测定热效应的化学反应时,利用盖斯定律可以用已知反应的数据进行计算,而不必考虑具体步骤是否进行。这为计算 $\Delta_r H$ 等热力学函数带来了方便。例如:需要计算一定温度下 $\text{CO}(\text{g})$ 生成反应,即



的恒容热 $q_{v,a}$ 。但因为 $\text{C}(\text{石墨})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应只生成 $\text{CO}(\text{g})$ 而不生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 是不可能的,故用量热计直接测定上述反应的恒容热 $q_{v,a}$ 难以实现。然而同一温度下,如下两燃烧反应





的恒容热 $q_{V,b}$ 、 $q_{V,c}$ ，由于它们是完全反应的，因此能够用量热计直接测定。

从 $\text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g})$ 出发，在同样温度下通过两不同途径达到 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，如图 1-2 所示。

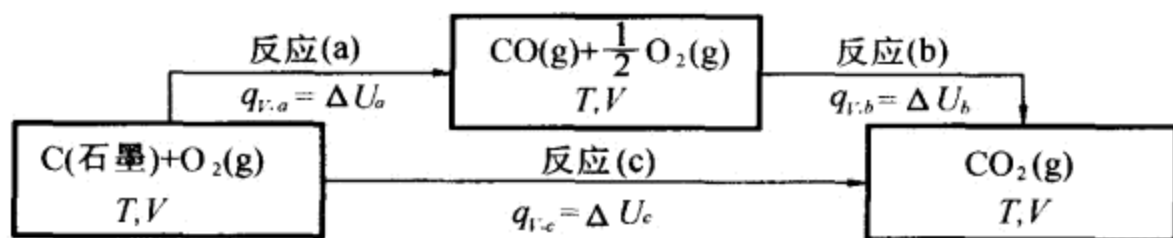


图 1-2

因为两条途径的每一个步骤均为恒容、非体积功为零，所以 $q_{V,a} = \Delta U_a$ ， $q_{V,b} = \Delta U_b$ ， $q_{V,c} = \Delta U_c$ ，又因为 $\Delta U_c = \Delta U_b + \Delta U_a$ ，必然有

$$q_{V,a} = q_{V,c} - q_{V,b}$$

12. 化学热力学中所说的“标准状态”意指什么？对于单质、化合物和水合离子所规定的标准摩尔生成焓有何区别？

答 热力学系统在 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 、 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 条件下的状态称为标准态。这里没有温度的限制，在任意温度下都可以有标准状态。

对于单质，在标准态下规定最稳定的单质（通常取 $T = 298.15 \text{ K}$ ） $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 0$ 。对于化合物 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 等于由指定单质生成单位物质的量的纯物质时过程的焓变。对于水合离子则规定水合氢离子的 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 0$ 。据此可得其他水合离子的标准摩尔生成焓。

13. 试根据标准摩尔生成焓的定义，说明在该条件下指定单质的标准摩尔生成焓必须为零。

答 在标准状态下，规定由指定单质生成单位物质的量的纯物质时的焓变叫标准摩尔生成焓。实际上也就是把在此条件下指定单质的相对焓作为零。如 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ， $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而水的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15 \text{ K}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

14. 如何利用物质的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的数据，计算燃烧反应及中和反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ ？举例说明。

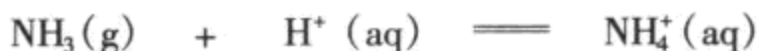
解 对于燃烧反应



$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -74.81 \quad 0 \quad -393.509 \quad -285.83$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (-285.83 \times 2 - 393.509 + 74.81) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -890.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

对于中和反应 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ 写成离子式为



查教材附录 3, 得数据为

$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -46.11 \quad 0 \quad -132.51$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-132.51 + 46.11) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -86.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

15. 煤炭中通常含有哪些元素? 用做燃料时, 哪些是有益的, 哪些是有害的, 为什么?

答 煤的主要成分为碳、氢、氧三种元素, 还有少量的氮、硫、磷和一些稀有元素, 还会有泥砂等矿物性杂质和水分。在燃烧过程中碳、氢、氧三种元素燃烧放热, 是有益的; 氮、硫、磷可能形成氧化物或气体, 如 SO_2 等, 则造成污染, 是有害的。若能进行分离提取, 则稀有元素也是有益的。

16. 煤的洁净利用有何意义? 试述洁净煤技术及其进展。

答 煤的洁净利用的意义在于减少环境污染问题, 是解决能源与环境问题的主导技术之一。洁净煤技术是一项庞大复杂的系统工程, 包含从煤的开发到利用的所有技术领域, 主要研究开发项目包括煤炭的加工、转化、燃烧和污染控制等。具体方法有煤的汽化、合成气和水煤浆燃料等。

17 题 ~ 22 题(略)



1. 是非题(对的在括号内填“+”, 错的填“-”)

(1) 已知下列过程的热化学方程式为 $\text{UF}_6(\text{l}) = \text{UF}_6(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus = 30.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则此温度时蒸发 1 mol $\text{UF}_6(\text{l})$, 会放出热 30.1 kJ。 ()

(2) 在定温定压条件下, 下列两个生成液态水的化学方程式所表达的反应放出的热量是一相同值。 ()



(3) 功和热是在系统和环境之间的两种能量传递方式, 在系统内部不讨论功和

热。 ()

(4) 反应的 ΔH 就是反应的热效应。 ()

答 (1) -。原因: $\Delta_r H_m^\ominus = 30.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 说明这是一个吸热反应, 不能放出热量。

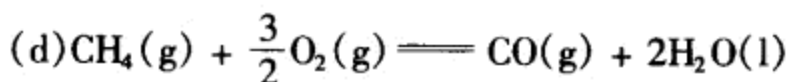
(2) -。原因: 反应的热效应和计量数有关, 因此两者放出的热量不会相同。

(3) +。

(4) -。原因: 只有在定压条件下 $\Delta H = q_p$ 。

2. 选择题(将所有的正确答案的标号填入括号内)

(1) 在下列反应中, 进行 1 mol 反应时放出热量最大的是()。



答 对(a)、(b)反应讲, 因为 CH_4 由 $\text{l} \rightarrow \text{g}$ 或 H_2O 由 $\text{l} \rightarrow \text{g}$ 需额外热量, 而(d)反应不完全, 故选(c)。

(2) 通常, 反应热效应的精确实验数据是通过测定反应或过程的()而获得的。

(a) ΔH (b) $p\Delta V$ (c) q_p (d) q_v

答 因为弹式量热计是在定容条件下使用的, 故选(d)

(3) 下列对于功和热的描述中, 正确的是()。

(a) 都是途径函数, 无确定的变化途径就无确定的数值

(b) 都是途径函数, 对应于某一状态有一确定值

(c) 都是状态函数, 变化量与途径无关

(d) 都是状态函数, 始、终态确定, 其值也确定

答 (a)

(4) 在温度 T 的标准状态下, 若已知反应 $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_{m,1}^\ominus$, 与反应 $2\text{A} \rightarrow \text{C}$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$, 则反应 $\text{C} \rightarrow 4\text{B}$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_{m,3}^\ominus$ 与 $\Delta_r H_{m,1}^\ominus$ 及 $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$ 的关系为 $\Delta_r H_{m,3}^\ominus = ()$ 。



答 (d)

(5) 对于热力学可逆过程, 下列叙述正确的是()。

- (a) 变化速率无限小的过程 (b) 可做最大功的过程
(c) 循环过程 (d) 能使系统与环境都完全复原的过程

答 (a)、(b)、(d)

(6) 在一定条件下,由乙二醇水溶液、冰、水蒸气、氮气和氧气组成的系统中含有()。

- (a) 三个相 (b) 四个相 (c) 三种组分 (d) 四种组分 (e) 五种组分

答 (a)、(d)

(7) 一只充满氢气的气球,飞到一定高度即会爆炸,这要取决于一定高度上的()。

- (a) 外压 (b) 温度 (c) 湿度 (d) 外压和温度

答 (a)

(8) 下述说法中,不正确的是()。

- (a) 焓只有在某种特定条件下,才与系统反应热相等
(b) 焓是人为定义的一种具有能量量纲的热力学量
(c) 焓是状态函数
(d) 焓是系统能与环境进行交换的能量

答 (d)

3. 填空题(将答案填在横线上)

使可燃样品(质量为 1.000 g)在弹式量热计内完全燃烧,以测定其反应热,必须知道:(1) _____; (2) _____; (3) _____。

答 (1) 反应前后的温度差 ΔT ; (2) 钢弹组件的总热容 C_b ; (3) 水的质量 m 。

4. 钢弹组件的总热容 C_b 可利用一已知反应热数值的样品求得。设将 0.500 g 苯甲酸(C_6H_5COOH) 在盛有 1 209 g 水的弹式量热计的钢弹内(通入氧气)完全燃烧,系统的温度由 296.35 K 上升为 298.59 K。已知在此条件下苯甲酸完全燃烧的反应热效应为 $-3\,226\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的比热容为 $4.18\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算该钢弹的总热容。

解 因为苯甲酸摩尔质量 $M(C_6H_5COOH) = 122\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以苯甲酸的物质的量 $n = (0.500/122)\text{ mol} = 0.004\,098\text{ mol}$, 其完全燃烧所放出的热量为

$$q = -0.004\,098\text{ mol} \times 3\,226\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -13.22\text{ kJ}$$

又因为水的比热容 $c(H_2O) = 4.18\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 则

$$\begin{aligned} q &= -[c(H_2O)m(H_2O)\Delta T + C_b\Delta T] = -(4.18 \times 1\,209 + C_b)\Delta T \\ &= -13\,220 = -(5\,053.62 + C_b) \times 2.24 \\ C_b &= 848.17\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

5. 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)完全燃烧的热化学方程式为 $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$, 其反应的 $q_p = -2820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当葡萄糖在人体内氧化时, 上述反应约 30% 可用做肌肉的活动能量。试估计一食匙葡萄糖(3.8 g)在人体内氧化时, 可获得肌肉活动的能量。

解 因为葡萄糖摩尔质量 $M(C_6H_{12}O_6) = 180.155 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以 3.8 g 葡萄糖可放热

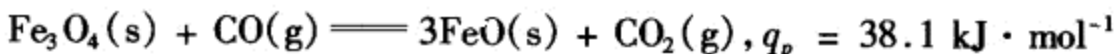
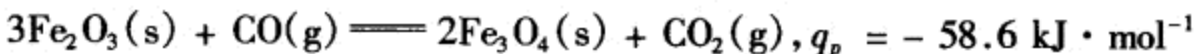
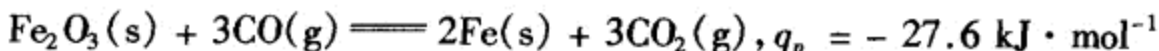
$$q = -2820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3.8 \text{ g} / 180.155 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = -59.482 \text{ kJ}$$

可以提供的能量为

$$E = q \times 30\% = -59.482 \text{ kJ} \times 30/100 = -17.84 \text{ kJ}$$

因此, 获得肌肉活动的能量 $E = 17.84 \text{ kJ}$ 。

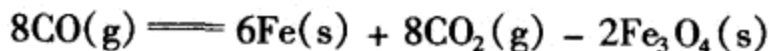
6. 已知下列热化学方程式



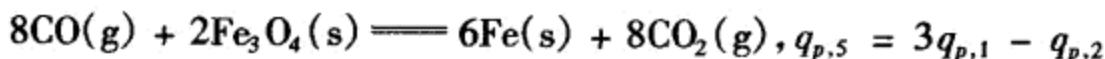
不查表计算反应 $FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$ 的 q_p 。

[提示: 根据盖斯定律利用已知反应方程式, 设计一循环, 使消去 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 而得到所需反应方程式。]

解 设以(1)、(2)、(3)、(4)依次表示所给出的反应方程, 则用反应(1) $\times 3$ - 反应(2)得



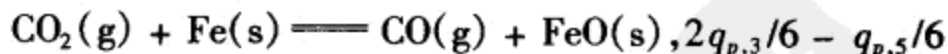
移项调整得



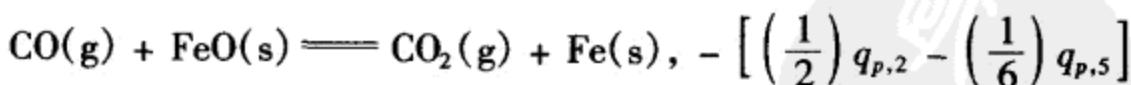
用反应(3) $\times 2$ 后减上式得



移项除以 6 得



左右对调即得题给反应



所以对题给反应有

$$\begin{aligned} q_{p,4} &= -\frac{1}{6} \times [2q_{p,3} - 3q_{p,1} + q_{p,2}] = \frac{1}{6} \times (3q_{p,1} - q_{p,2} - q_{p,3}) \\ &= \frac{1}{6} [3 \times (-27.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 58.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \times 38.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

$$= -16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 已知乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)在101.325 kPa大气压下正常沸点温度(351 K)时的蒸发热为 $39.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试估算1 mol 液态 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在该蒸发过程中的体积功 w 和 ΔU 。

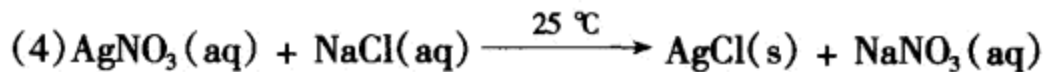
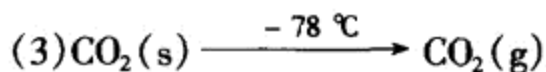
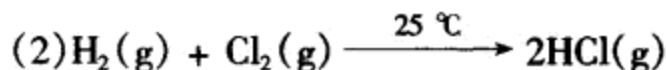
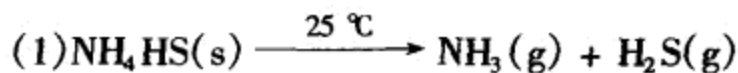
解 该汽化过程为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$, 是在定温定压、只做体积功条件下进行的。所以

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta \nu RT = [39.2 - (1 - 0) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 351] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 36.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

而体积功为

$$w = -\Delta \nu RT = -[(1 - 0) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 351] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 在下列反应过程中, q_v 与 q_p 有区别吗? 简单说明之。



答 (1) 有区别; (2) 无区别; (3) 有区别; (4) 无区别。

原因: 因为 $q_v = q_p - \Delta \nu RT$, 若反应中 $\Delta \nu = 0$ 则 q_v 、 q_p 无区别。 $\Delta \nu$ 为反应前后气体物质的化学计量数。若 $\Delta \nu \neq 0$, 说明在反应过程中有体积功产生。

9. 根据第8题中所列化学反应方程式和条件, 试计算发生下列变化时, ΔU 与 ΔH 之间的能量差值。

(1) 2 mol $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 的分解

(2) 生成 1.00 mol $\text{HCl}(\text{g})$

(3) 5.00 mol $\text{CO}_2(\text{s})$ 的升华

(4) 沉淀 2.00 mol $\text{AgCl}(\text{s})$

解 由于 $\Delta U - \Delta H = w = -\Delta nRT$, 因此:

(1) 因为 $\Delta n = 4$, 所以

$$\Delta U - \Delta H = w = -\Delta nRT = -(4 \times 8.314 \times 298.15) \text{ J} = -9.92 \text{ kJ}$$

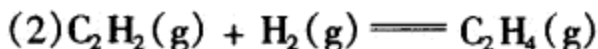
(2) 因为 $\Delta n = 0$, 所以 $\Delta U - \Delta H = 0$ 。

(3) 因为 $\Delta n = 5$, 所以

$$\Delta U - \Delta H = w = -\Delta nRT = -(5 \times 8.314 \times 195.15) \text{ J} = -8.11 \text{ kJ}$$

(4) 因为 $\Delta n = 0$, 所以 $\Delta U - \Delta H = 0$ 。

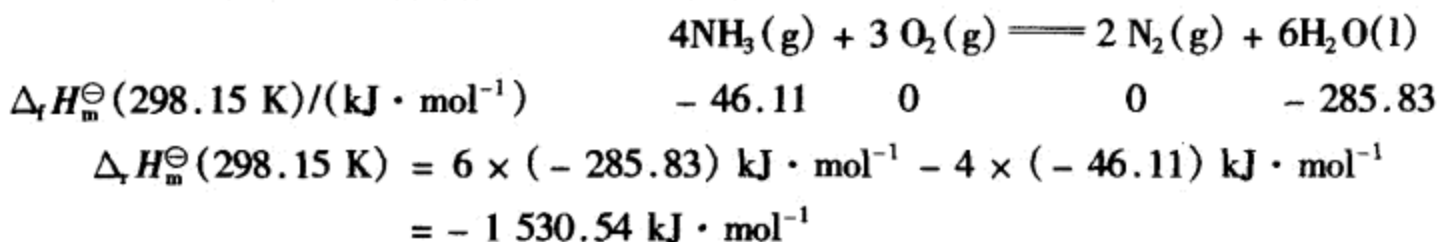
10. 试查阅附录3的数据计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。



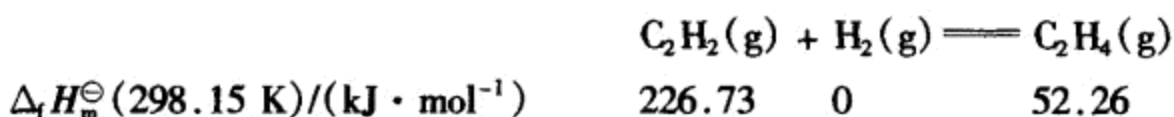
(3) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{稀盐酸}$

(4) $\text{Fe}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq})$

解 (1) 依据反应, 查附录 3 得数据为



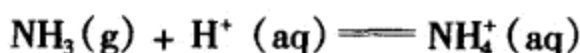
(2) 依据反应, 查附录 3 得数据为



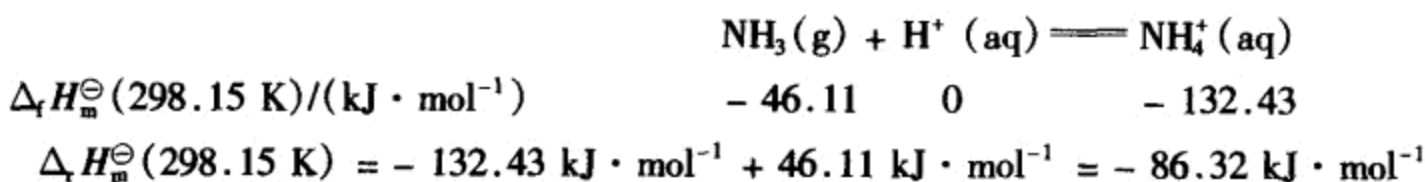
故

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 52.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 226.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -174.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 反应 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ 写成离子式为



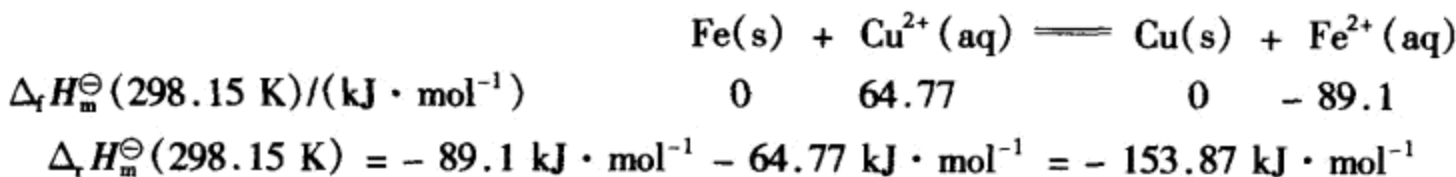
则查附录 3 得数据为



(4) 反应 $\text{Fe}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{FeSO}_4(\text{aq})$ 写成离子式为



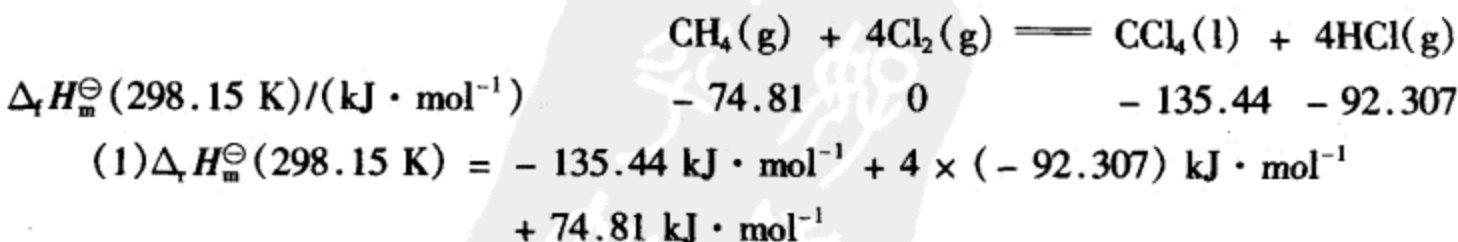
查附录 3 得数据为



11. 计算下列反应的(1) $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$; (2) $\Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K})$; (3) 298.15 K 进行 1 mol 反应时的体积功 w 。



解 依据反应, 查附录 3 得数据为



$$= -429.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 因为 $\Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - \Delta \nu RT$, 而 $\Delta \nu = -1$, 所以
 $\Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = [-429.86 - (-1) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= -427.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 298.15 K 时的体积功为

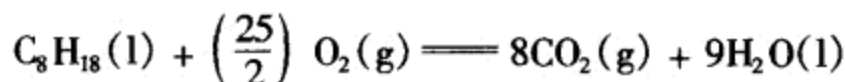
$$w = -\Delta \nu RT = -[(-1) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 近 298.15 K 时, 在弹式量热计内使 1.000 0 g 正辛烷(C_8H_{18} , l) 完全燃烧, 测得此反应热效应为 -47.79 kJ (对于 1.000 0 g 液体 C_8H_{18} 而言)。试根据此实验值, 估算正辛烷(C_8H_{18} , l) 完全燃烧的: (1) q_v ; (2) $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。

解 因为正辛烷的摩尔质量 $M(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = 114.232 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以:

$$(1) q_v = -47.79 \text{ kJ} / (1.000 0 \text{ g} / 114.232 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = -5459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

(2) 因为 $\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT$, 且方程式为



而 $\Delta \nu = -4.5$ 所以

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta U + \Delta \nu RT = q_v + \Delta \nu RT \\ &= (-5459 - 4.5 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -5470 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

13. 利用 CaCO_3 、 CaO 和 CO_2 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 数据, 估算煅烧 1 000 kg 石灰石 (以纯 CaCO_3 计) 成为生石灰所需热量。在理论上要消耗多少燃料煤 (以标准煤的热值估算)?

解 CaCO_3 的摩尔质量 $M(\text{CaCO}_3) = 100.086 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应式为



查附录 3 得数据为

$$\begin{array}{ccc} \text{CaCO}_3(\text{s}) & = & \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \\ \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) & -1206.92 & -635.09 \quad -393.509 \end{array}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-635.09 - 393.509 + 1206.92) = 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此, 所需热量为

$$\begin{aligned} q_p &= 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000 \times 10^3 \text{ g} / 100.086 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1781668 \text{ kJ} = 1.78 \times 10^6 \text{ kJ} \end{aligned}$$

若耗煤量按高发热值计算, 即 $29.3 \text{ kJ/g} = 29300 \text{ kJ/kg}$ (教材 27 页之数据), 则理论用煤量为 $m = 1.78 \times 10^6 \text{ kJ} / 29300 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 60.8 \text{ kg}$

14. 设反应物和生成物均处于标准状态, 试通过计算说明在 298.15 K 时究竟是

乙炔(C_2H_2)还是乙烯(C_2H_4)完全燃烧会放出更多的热量?(1)均以 $kJ \cdot mol^{-1}$ 表示;
(2)均以 $kJ \cdot g^{-1}$ 表示。

解 先计算 $C_2H_2(g)$ 。根据反应式查附录 3 得数据为

$$C_2H_2(g) + \frac{5}{2} O_2(g) = 2CO_2(g) + H_2O(l)$$

$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	226.73	0	- 393.509	- 285.83
--	--------	---	-----------	----------

$$\Delta_r H_m^\ominus(C_2H_2, g, 298.15 K) = (- 393.509 \times 2 - 285.83 - 226.73) kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= - 1\,299.58 kJ \cdot mol^{-1}$$

换算:因为 $C_2H_2(g)$ 的摩尔质量 $M(C_2H_2, g) = 26 g \cdot mol^{-1}$, 所以

$$q_p(C_2H_2, g) = - 1\,299.58 kJ \cdot mol^{-1} / 26 g \cdot mol^{-1} = - 49.98 kJ \cdot g^{-1}$$

同理计算 $C_2H_4(g)$ 。根据反应式查附录 3 得数据为

$$C_2H_4(g) + 3 O_2(g) = 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	52.26	0	- 393.509	- 285.83
--	-------	---	-----------	----------

$$\Delta_r H_m^\ominus(C_2H_4, g, 298.15 K) = (- 393.509 \times 2 - 2 \times 285.83 - 52.26) kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= - 1\,410.94 kJ \cdot mol^{-1}$$

换算:因为 $C_2H_4(g)$ 的摩尔质量 $M(C_2H_4, g) = 28 g \cdot mol^{-1}$, 所以

$$q_p(C_2H_4, g) = - 1\,410.96 kJ \cdot mol^{-1} / 28 g \cdot mol^{-1} = - 50.39 kJ \cdot g^{-1}$$

故乙烯放热多一些。

15. 通过吸收气体中含有的少量乙醇可使 $K_2Cr_2O_7$ 酸性溶液变色(从橙红色变为绿色), 以检验汽车驾驶员是否酒后驾车(违反交通规则)。其化学反应可表示为
 $2Cr_2O_7^{2-}(aq) + 16H^+(aq) + 3C_2H_5OH(l) = 4Cr^{3+}(aq) + 11H_2O(l) + 3CH_3COOH(l)$
 试利用标准摩尔生成焓数据求该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 K) = ?$

解 根据反应式查附录 3 得 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 K)$ (单位: $kJ \cdot mol^{-1}$) 数据为

$2Cr_2O_7^{2-}(aq)$	$16H^+(aq)$	$3C_2H_5OH(l)$	$4Cr^{3+}(aq)$	$11H_2O(l)$	$3CH_3COOH(l)$
- 1 490.3	0	- 277.69	- 1 999.1	- 285.83	- 484.5

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 K) = (- 1\,999.1 \times 4 - 285.83 \times 11 - 484.5 \times 3 + 1\,490.3 \times 2 + 277.69 \times 3) kJ \cdot mol^{-1} = - 8\,780.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

16. 试通过计算说明下列甲烷燃烧反应在 298.15 K 进行 1 mol 反应进度时, 在定压和定容条件下燃烧热之差别, 并说明差别之原因。



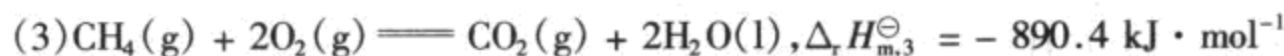
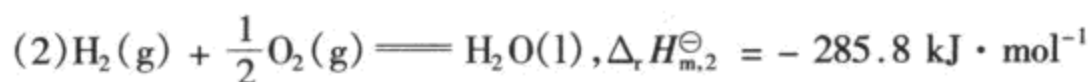
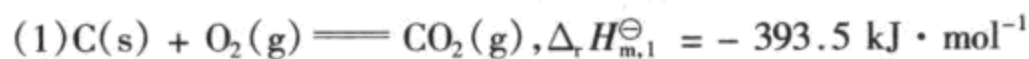
解 根据 $\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = RT \sum_B \nu_B$, 上述反应的

$$q_p - q_v = (1 - 1 - 2) \times 8.314 \times 298.15 = - 4\,957.64 J \cdot mol^{-1}$$

原因是反应前后气体物质的物质的量有变化,有体积功产生。

17. 在 298.15 K 时,碳、氢和甲烷标准摩尔燃烧焓分别为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-890.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,试推算该温度下甲烷的标准摩尔生成焓的值。

解 依题意写出三种物质的燃烧反应为



设甲烷的生成反应为(4) $\text{C(s)} + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}), \Delta_r H_{\text{m},4}^\ominus = ?$, 则 $2 \times$ 反应(2) - 反应(3) + 反应(1) = 反应(4), 所以

$$\Delta_r H_{\text{m},4}^\ominus = (-285.8 \times 2 + 890.4 - 393.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -74.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18. 环己烯的氢化焓是 $-120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 苯氢化焓是 $-208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算苯的离域焓。

解 环己烯的氢化焓是指反应 $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$ 的焓变, 它只含有一个双键, 可以加合 1 mol 的 H_2 。苯与其相比则含有三个双键, 可以加合 3 mol 的 H_2 。因此反应 $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$ 的焓变为

$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6) = 3 \times (-120) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其离域焓为 $-360 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - (-208) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



同步训练题

一、单项选择题

1. 下列情况属于封闭系统的是()。

A. 煤在炉子中的燃烧

B. 加热烧杯中的水至沸腾

C. 一氧化碳在密闭、绝热、无形变的容器中燃烧

D. 铅蓄电池的充电过程

2. 下列物质中, 标准摩尔生成焓为零的是()。

A. $\text{O}_2(\text{l})$

B. Hg(l)

C. 红磷(s)

D. Mg(g)

3. 298 K 下, 1 mol $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 在弹式量热计中完全燃烧, 测得放出的热量为 3 264 kJ, 则其燃烧反应 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \left(\frac{15}{2}\right) \text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O(l)}$ 的等压反应热

q_p 为()。

A. $-3\,268\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. $3\,268\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $-3\,260\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. $3\,260\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 某体系经不同途径从始态到相同的终态, 下列关系一定成立的是()。

A. $q(\text{I}) = q(\text{II})$

B. $w(\text{I}) = w(\text{II})$

C. $q(\text{I}) + w(\text{I}) = q(\text{II}) + w(\text{II})$

D. $\Delta U(\text{I}) = \Delta U(\text{II})$

5. 下列说法肯定正确的是()。

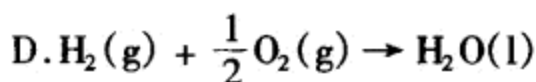
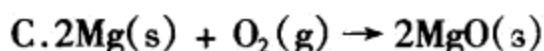
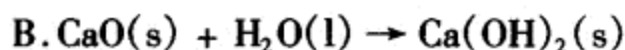
A. 单质的 $\Delta_f H_m^\ominus < 0$

B. 单质的 $\Delta_f H_m^\ominus > 0$

C. 单质的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$

D. 以上三种情况都可能

6. 不用查表, 指出下列反应焓变是正值的是()。



7. 压力为 $1\,013\text{ kPa}$ 、温度为 300 K 的 10 mol 气体, 在空气中等温膨胀到气体的压力为 101.3 kPa , 在该过程中做的功为()。

A. $2\,020\text{ kJ}$

B. $-2\,020\text{ kJ}$

C. 22.45 kJ

D. -22.45 kJ

8. 在 298 K 下, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 q_p 与 q_v 之差是()。

A. 3.7 kJ

B. -3.7 kJ

C. 1.5 kJ

D. -1.5 kJ

9. 内能是体系的状态函数, 若某体系从一开始出发经过一循环过程又回到始态, 则体系内能的增量是()。

A. $\Delta U = 0$

B. $\Delta U > 0$

C. $\Delta U < 0$

D. 无法判断

10. 在标准条件下, 石墨燃烧反应的焓变为 $-393.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 金刚石燃烧反应的焓变为 $-395.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则石墨变成金刚石反应的焓变为()。

A. $-789.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. $0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $1.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. $-1.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

二、填空题

1. 符号 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298\text{ K})$ 表达的具体含义是_____。

2. $q_v = \Delta U$ 的应用条件是_____、_____、_____； $q_p = \Delta H$ 应用的条件是_____、_____、_____。

3. 反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) = 92.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}, 298\text{ K})$ 为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4. 向试管中加入 KBr 溶液和四氯化碳, 此时体系为_____相, 当逐滴加入氯

水, Br^- 被氧化为 Br_2 , 此时体系为_____相。

5. 铅蓄电池放电做功 25 kJ, 吸热 5 kJ。该过程的体积功为_____ kJ, 非体积功为_____ kJ, $\Delta U =$ _____ kJ, $\Delta H =$ _____ kJ。

三、判断题(对的打“√”, 错的打“×”)

1. Cu(s) 和 $\text{Cl}_2(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 都为零。 ()
2. 不做非体积功的定压热 q_p 与变化途径无关, 因此 q_p 是状态函数。 ()
3. 化学计量数与化学反应方程式的写法有关。 ()
4. 盖斯定律认为化学反应的热效应与途径无关, 是因为反应处在可逆条件下进行的缘故。 ()
5. 化学热力学中, 标准状态条件是指压力为 100 kPa, 温度为 298.15 K。 ()

四、简答题

标准状况与标准状态有何区别?

五、计算题

已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s}) = -2225.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s})$ 。如果成人每天需 $1.0 \times 10^4 \text{ kJ}$ 的热量, 换算成蔗糖, 那么成人每天至少消耗多少蔗糖才能满足需要?



同步训练题答案

TONG BU XUN LIAN TI DA AN

一、单项选择题

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

二、填空题

1. 在标准状态, 298 K 时, 由 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 1 mol 液态水的过程中的焓变

2. 封闭系统 不做非体积功 定容过程

封闭系统 不做非体积功 定压过程

3. -46.1 4. 二相 二相 5. 0 kJ -25 kJ -20 kJ -20 kJ

三、判断题

1. × 2. × 3. ✓ 4. × 5. ×

四、简答题

答 标准状况是指当体系处于 $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 101\,325 \text{ Pa}$, $n = 1 \text{ mol}$ 时的状态。在标准状况下, 气体的体积约为 22.4 L 。

标准状态: 对于气体, 是指标准压力 ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) 下, 处于理想气体状态的气态纯净物; 对于液体和固体, 是指标准压力 ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) 下的液态和固态的纯物质或 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的状态。

标准状况对温度是有限制的; 而标准状态对温度并没有限制, 指的是任意温度。

五、计算题

解 反应式为



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s}) &= 12 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 11 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &\quad + (-1) \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s}) + (-12) \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{l}) \\ &= [12 \times (-393.509) + 11 \times (-285.83) \\ &\quad + (-1) \times (-2225.5) + (-12) \times 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -5640.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因此, 成人每天至少消耗蔗糖的量为

$$m = \frac{1.0 \times 10^4 \text{ kJ}}{5640.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 342 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.6 \text{ kg}$$

第2章 化学反应的基本原理 与大气污染



2.1 主要内容

2.1.1 重要的基本概念

熵判据;吉布斯判据;熵与熵变;物质的标准摩尔熵与反应的标准摩尔熵;吉布斯函数与标准吉布斯函数变;物质的标准摩尔生成吉布斯函数与反应的标准摩尔吉布斯函数变;热力学等温方程式;反应商与标准平衡常数;反应速率与反应速率常数;质量作用定律;元反应与反应级数;活化能与活化分子;催化剂与酶催化。

2.1.2 主要基本定律

热力学第二定律、热力学第三定律、质量作用定律、碰撞理论和过渡状态理论、催化机理。

2.1.3 主要计算公式

1. 恒温、封闭系统下,吉布斯等温方程为 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 。
2. 反应的标准摩尔熵变为 $\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus$ 。
3. 熵判据 $\Delta S_{\text{隔离}} \geq 0$ $\begin{cases} > 0, \text{自发反应} \\ = 0, \text{平衡状态} \end{cases}$
4. 298.15 K 时,反应的标准摩尔吉布斯函数变为 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$ 。
5. 任意温度下,反应的标准摩尔吉布斯函数变为

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

条件是 T 为任意温度, $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度改变。

6. 标准平衡常数 K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的关系为

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(T)/(RT), K^\ominus = \prod_B (p_B^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_B}$$

7. 平衡常数与温度的关系为 $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$ 。

8. 反应的速率常数与温度的关系为 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$ 。

2.2 基本要求

2.2.1 熟练掌握

学习时应熟练掌握以下内容:

1. 反应自发性的判断;
2. 反应的标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的意义及性质;
3. 利用物质的标准摩尔熵 S_m^\ominus 计算反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$;
4. 利用物质的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算反应的标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$;
5. 各类过程的 ΔS 、 ΔG 的计算;
6. 标准平衡常数的表示及有关计算; 标准平衡常数与反应的标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系及计算;
7. 质量作用定律的应用及相关条件;
8. 元反应速率方程式的表示;
9. 反应活化能的表示及对反应速率的影响;
10. 反应的速率常数与温度的关系;
11. 影响平衡移动的因素;
12. 影响反应速率的因素。

2.2.2 正确理解

要正确理解: 催化作用原理, 催化剂是如何改变反应速率的; 多重平衡规则; 酶催化的特点。



2.2.3 一般了解

链反应与光化反应,大气的污染及控制等内容,只作一般了解即可。



SHU HOU SI KAO TI JIE DA
书后思考题解答

1. 区别下列概念

(1) 标准摩尔熵与标准摩尔生成吉布斯函数

答 单位物质的量的纯物质在标准状态下的规定熵,称该物质的标准摩尔熵。

在标准状态下,由指定的单质生成单位物质的量的纯物质时反应的吉布斯函数变,叫做该物质的标准摩尔生成吉布斯函数。

(2) 反应的摩尔吉布斯函数变与反应的标准摩尔吉布斯函数变

答 标准条件下,反应的摩尔吉布斯函数变叫做反应的标准摩尔吉布斯函数变;反应的摩尔吉布斯函数变是任意条件下的数值。

(3) 反应商与标准平衡常数

答 反应商是指生成物分压(或浓度)与标准压力(或标准浓度)之比以化学方程式中的化学计量数为指数的乘积和反应物分压(或浓度)与标准压力(或标准浓度)之比以化学计量数为指数的乘积的比值。

在给定条件下系统达到平衡时的反应商(相对分压商)其数值为一常数,等于 K^\ominus , K^\ominus 就叫做标准平衡常数。

(4) 反应速率与反应速率常数

答 反应速率 $v = \nu_B^{-1} dc_B/dt$, 表示了一个反应的快慢程度。反应速率常数用 k 表示,它是反应速率方程式 $v = kc_A^a c_B^b$ 中的比例系数。物理意义为单位浓度时的反应速率。

(5) 伦敦烟雾与洛杉矶烟雾

答 由燃煤引起的大气污染称为伦敦型烟雾;由汽车排气引起的大气污染称为洛杉矶型烟雾。

2. 说明下列符号的意义: S 、 S_m^\ominus ($O_2, g, 298.15 K$)、 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15 K)$ 、 G 、 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 K)$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 K)$ 、 Q 、 K^\ominus 、 E_a 。

答 S ——熵,系统内物质微观粒子的混乱度的量度,单位为 $J \cdot K^{-1}$;

$S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K})$ ——物质的标准摩尔熵, 这里指在标准状态、298.15 K 下氧气单质的标准摩尔熵, 单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ ——在标准状态、298.15 K 下, 反应的标准摩尔熵变, 单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

G ——系统的吉布斯函数, 单位为 J;

$\Delta_r G$ ——反应的吉布斯函数变, 单位为 J;

$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ ——在标准状态、298.15 K 下, 反应的标准摩尔吉布斯函数变, 常用单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ ——在 298.15 K 下的标准摩尔生成吉布斯函数, 常用单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Q ——反应商, $Q = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$;

K^\ominus ——标准平衡常数;

E_a ——反应的活化能, 常用单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 要使木炭燃烧, 必须首先加热, 为什么? 这个反应到底是放热反应还是吸热反应? 试说明之。这个反应的 $\Delta_r H$ 是正值还是负值?

解 按如下反应来讨论	$\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$		
$\Delta_r H_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-393.509
$\Delta_r G_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-394.359
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	5.740	205.138	213.74

计算: $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-393.509 - 0 - 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为负值, 是放热反应。另外

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-394.359 - 0 - 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -394.359 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (213.74 - 205.138 - 5.740) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 2.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

可见, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 恒小于零, 是自发反应。但在室温下反应速度低, 所以必须首先加热。

4. 不要查表, 试比较下列物质 $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 值的大小。

(a) Ag(s) (b) AgCl(s) (c) Cu(s) (d) C₆H₆(l) (e) C₆H₆(g)

答 (e) > (d) > (b) > (a) > (c)

5. H 、 S 与 G 之间, $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r S$ 与 $\Delta_r G$ 之间, $\Delta_r G$ 与 $\Delta_r G^\ominus$ 之间存在哪些重要关系? 试用公式表示之。

答 H 、 S 、 G 之间, 以及 $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r S$ 之间的关系可表示为

$$G = H - TS, \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

$\Delta_r G$ 是任意条件下的系统反应的吉布斯函数变; $\Delta_r G^\ominus$ 是标准条件下的系统反应的吉布斯函数变, 二者关系为

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + nRT \ln Q \text{ 或 } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

6. 判断反应能否自发进行的标准是什么? 能否用反应的焓变或熵变作为衡量的标准, 为什么?

答 由公式 $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, 以及判据:

$\Delta_r G < 0$ 自发反应, 过程向正方向进行

$\Delta_r G = 0$ 平衡状态

$\Delta_r G > 0$ 非自发反应, 过程向逆方向进行

可知, 熵变或焓变都不能单独作为衡量的标准。

7. 如何利用物质的标准热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的数据, 计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 以及某温度 T 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的近似值? 举例说明。

答 (1) 已知参与反应各物质的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 时, 可利用 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_r G_m^\ominus$ 公式计算。

(2) 已知参与反应各物质的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$, 可先按如下公式求出, 即

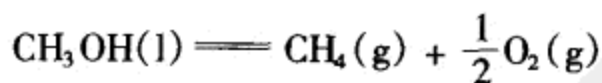
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_r H_m^\ominus \text{ 和 } \Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus$$

再用 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 计算。此时公式中的 $T = 298.15 \text{ K}$ 。

(3) 利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 本身受温度的影响不大的条件, 用 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 来计算, 此时公式中的 T 可以是任意数值, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 仍用 $T = 298.15 \text{ K}$ 的数值。

举例略(参看后面的第 10 题)。

8. 有人建议在实验室中用甲醇(CH_3OH) 的分解来制备甲烷:

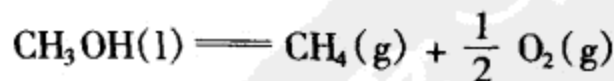


试问: (1) 298.15 K 的标准条件下此反应能否自发进行?

(2) 此反应能自发进行的温度条件如何? 试分析讨论之。

已知 CH_3OH 的熔点为 175 K , 沸点为 338 K 。

解 依据反应, 并查附录 3 得数据为



$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-238.66	-74.81	0
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-166.27	-50.72	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	127.8	186.264	205.138

(1) 在 101.325 kPa 和 298.15 K 条件下此反应不能自发进行。因为这时
 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (0 - 74.81 + 238.66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 163.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 为正值。

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (205.138 + 186.264 - 127.8) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 263.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

也为正值。

(2) 当 $T > \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = 163.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (263.6 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 621.6 \text{ K}$ 时, 反应可以自发进行。但已知 CH_3OH 的熔点为 175 K, 沸点为 338 K。这时 CH_3OH 已汽化, 而非上述反应。所以在实验室常压下无法完成这个反应。

9. 能否用 K^\ominus 来判断反应的自发性, 为什么?

答 从化学平衡的观点来说, 可以依据下列情况来判断反应的自发性或反应进行的方向。

$Q < K^\ominus$	自发反应, 反应能正方向进行
$Q = K^\ominus$	平衡状态
$Q > K^\ominus$	非自发反应, 反应能逆方向进行

10. 如何利用物质的标准热力学函数 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的数据, 计算反应的 K^\ominus 值? 写出有关计算公式。

解 (1) 依据 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 数据, 用如下公式计算。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})_{\text{生成物}} - \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})_{\text{反应物}}$$

(2) 依据 $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的数据, 用如下公式计算。

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(298.15 \text{ K})_{\text{生成物}} - \sum_B \nu_B S_m^\ominus(298.15 \text{ K})_{\text{反应物}}$$

(3) 依据 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的数据, 用如下公式计算。

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})_{\text{生成物}} - \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})_{\text{反应物}}$$

(4) 在标准状态, 298.15 K 时, 可以直接用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 来计算 K^\ominus 值。在任意温度下, 则要用公式 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$, 求出该温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的值, 再用公式 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus$ 来计算 K^\ominus 值。

11. 试举出两种计算 K^\ominus 值的方法。

答 (1) 按上题方法计算; (2) 用各参与反应物质的平衡浓度(或分压)按 K^\ominus

的定义式来计算。

12. 对反应: $2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 此反应的 q 为正值。将 Cl_2 、 H_2O 、 HCl 、 O_2 四种气体混合后, 反应达到平衡。下列左面的操作条件改变对右面的平衡时的数值有何影响?(操作中未加注明的, 是指温度不变、容积不变。)

- | | |
|--|--|
| (1) 增大容器体积 —— H_2O 的物质的量 | (2) 加 O_2 —— H_2O 的物质的量 |
| (3) 加 O_2 —— O_2 的物质的量 | (4) 加 O_2 —— HCl 的物质的量 |
| (5) 减小容器体积 —— Cl_2 的物质的量 | (6) 减小容器体积 —— Cl_2 的分压 |
| (7) 减小容器体积 —— K^\ominus | (8) 提高温度 —— K^\ominus |
| (9) 提高温度 —— HCl 的分压 | (10) 加催化剂 —— HCl 的物质的量 |

答 这是一个吸热、分子数增加的可逆反应, 所以

(1) 增大容器体积 —— H_2O 的物质的量减小; 因为压力降低, 反应向分子数增加方向移动。

(2) 加 O_2 —— H_2O 的物质的量增大; 因为 O_2 分压增大, 反应向左移动。

(3) 加 O_2 —— O_2 的物质的量增大; 因为总量增加。

(4) 加 O_2 —— HCl 的物质的量减小; 反应向左移动, 在不增加量的情况下原量减小。

(5) 减小容器体积 —— Cl_2 的物质的量增大; 因为压力增大, 反应向分子数减少方向移动。

(6) 减小容器体积 —— Cl_2 的分压增大; 因为总压力增大。

(7) 减小容器体积 —— K^\ominus 不变; 因为与浓度无关。

(8) 提高温度 —— K^\ominus 增大; 因为吸热反应, 升温有利于反应正向进行。

(9) 提高温度 —— HCl 的分压增大; 升温有利于反应正向进行。

(10) 加催化剂 —— HCl 的物质的量无影响, 催化剂不改变平衡, 只加速反应。

13. 试从 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 的性质, 推演出多重平衡规则是其必然结论; 若反应(3) = 反应(1) + 反应(2), 你能否推演得其相应的三个反应的标准摩尔吉布斯函数间的关系为

$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus$$

证明 因为反应(3) = 反应(1) + 反应(2), 所以有 $K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$ 。对各项取自然对数有 $\ln K_3^\ominus = \ln K_1^\ominus + \ln K_2^\ominus$, 而 $\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / (RT)$, 所以

$$-\Delta_r G_{m,3}^\ominus / (RT) = -\Delta_r G_{m,1}^\ominus / (RT) - \Delta_r G_{m,2}^\ominus / (RT)$$

同除以 $-1/(RT)$ 即得 $\Delta_r G_{m,3}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 。

14. 化学反应速率的涵义如何? 反应速率方程如何表达?

答 化学反应速率的涵义为单位时间单位体积内发生的反应进度。对于元反应 $aA + bB = gG + dD$, 按照质量作用定律, 其反应速率方程为 $v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b$ 。对于一般非元反应 $aA + bB = gG + dD$, 其反应速率方程为 $v = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B}$ 。虽然形式相近, 但 a, b 为反应的分子数(或反应级数), 而 n_A, n_B 只能称为反应级数。

15. 能否根据化学方程式来表达反应的级数, 为什么? 举例说明。

答 只有元反应才可根据化学方程式来表达反应的分子数或级数。如 $v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b$ 中, 反应级数 = 反应分子数 = $a + b$ 。对非元反应 $v = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B}$, 不可根据化学方程式来表达反应的分子数, 因为非元反应不服从质量作用定律。无论何种情况都必须由实验确定。

举例: 见第五版教材 69 页下部。

16. 阿伦尼乌斯公式有什么重要应用? 举例说明。对于“温度每升高 10°C , 反应速率通常增大到原来的 2 ~ 4 倍”这一实验规律(称为范特霍夫规则), 你认为如何?

答 阿伦尼乌斯公式指明了反应速率与温度之间的定量关系, 既适用于元反应, 也适用于大多数非元反应, 至今仍是求活化能 E_a 的重要方法。例如, 第五版教材 73 页例 2.9 题。对于“温度每升高 10°C , 反应速率通常增大到原来的 2 ~ 4 倍”这一经验规律, 说明了温度对反应速率的影响也是有限的。只有用催化剂才可以千百倍地提高反应速率。

17. 对于单相反应, 影响反应速率的主要因素有哪些? 这些因素对反应速率常数是否有影响, 为什么?

答 对于单相反应, 影响反应速率的主要因素有浓度、温度、压力、催化剂; 对反应速率常数有影响的因素是温度, 因为它只是温度的函数。这可以根据阿伦尼乌斯公式讨论。

18. 用锌与稀硫酸制取氢气, 反应的 $\Delta_r H$ 为负值。在反应开始后的一段时间内反应速率加快, 后来反应速率又变慢。试从浓度、温度等因素来解释此现象。

答 反应的 $\Delta_r H$ 为负值, 说明反应过程是放热的。在反应刚开始时, 反应物浓度大, 产物浓度小, 且反应温度亦不高, 无论从平衡移动的角度还是动力学角度讲, 都有利于反应的正向进行, 所以反应速率加快。当反应进行到一定程度后, 反应物浓度减小, 产物量加大, 温度升高, 这些变化都不利于反应正向进行, 因此反应速率减慢。

19. 一个反应的活化能为 $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 另一个反应的活化能为 $48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在相似条件下, 这两个反应中哪一个进行得较快, 为什么?

答 活化能较小的反应进行得较快。因为活化能小, 活化分子的百分比大, 活化分子多。

20. 什么是阿仑尼乌斯活化能?活化能的大小与温度是否有关?

答 阿仑尼乌斯活化能用 $E_a = RT^2 d(\ln k)/dT$ 表示,它实际上和温度有关,但在温度变化范围不大时, E_a 可视为常数。因为它受温度的影响不很大,在一般计算中也近似视为常数。

21. 总压力与浓度的改变对反应速率以及平衡移动的影响有哪些相似之处,有哪些不同之处?举例说明。

答 (1) 按吕·查德里原理,假如改变平衡系统的条件之一,如浓度、温度或压力,平衡就向着能减弱这个改变的方向移动。

(2) 改变总压力的影响要看具体反应过程的情况,因为改变总压力会对参与反应的气体组分产生同样比例的影响。如参与反应的物质均为凝聚态物质,则压力变化对反应速率以及平衡移动无影响;而对于反应前后气体物质的量相同的化学反应,改变总压力也不会影响平衡。对于反应前后气体物质的量不相等的化学反应,改变总压力会影响平衡移动:加大总压力,平衡向着分子数减少的方向移动;减小总压力,平衡向着分子数增大的方向移动。

(3) 总压力与浓度的改变对反应速率的影响是一致的。因为其他条件不变时,加大总压力相当于增加浓度。

22. 比较“温度与平衡常数的关系式”同“温度与反应速率常数的关系式”有哪些相似之处,有哪些不同之处?举例说明。

答 温度与平衡常数的关系式为 $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$

温度与反应速率常数的关系式为 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$

通过比较可以看出,两公式在形式上相似;而不同处是:一般情况下 E_a 总为正值,而 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可正可负。

23. 对于多相反应,影响化学反应速率的主要因素有哪些?举例说明。

答 对于多相反应,影响化学反应速率的因素除了温度、压力、浓度及催化剂外,反应物料的颗粒度大小也是一个主要因素。因为粉碎程度越大,颗粒度越小,反应接触面积越大,反应速率也就越大。如可燃性物质的粉尘与氧气混合发生爆炸的反应。

24 题 ~ 28 题(略)



1. 是非题(对的在括号内填“+”号,错的填“-”号)

(1) $\Delta_r S$ 为正值反应均是自发反应。 ()

(2) 某一给定反应达到平衡后,若平衡条件不变,分离除去某生成物,达到新的平衡后,则各反应物和生成物的分压或浓度分别保持原有定值。 ()

(3) 对反应系统 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = 131.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因为化学方程式两边物质的化学计量数(绝对值)的总和相等,所以增加总压力对平衡无影响。 ()

(4) 上述(3)中反应达到平衡后,若升高温度,则正反应速率 $v_{\text{正}}$ 增大,逆反应速率 $v_{\text{逆}}$ 减小,结果平衡向右移动。 ()

(5) 反应的级数取决于反应方程式中反应物的化学计量数(绝对值)。 ()

(6) 催化剂能改变反应历程,降低反应的活化能,但不能改变反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。 ()

(7) 在常温常压下,空气中的 N_2 和 O_2 能长期存在而不化合生成 NO 。且热力学计算表明 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) \gg 0$,则 N_2 和 O_2 混合系统必定也是动力学稳定系统。 ()

(8) 已知 CCl_4 不会与 H_2O 反应,但 $CCl_4(l) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4HCl(aq)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -379.93\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则必定是热力学不稳定而动力学稳定系统。 ()

答 (1) -。解释:判断反应的自发性应该用 $\Delta_r G$,它与 $\Delta_r S$ 和 $\Delta_r H$ 都有关。

(2) -。解释:分压或浓度不会保持原有定值。浓度商或压力商的比值不变。

(3) -。解释:应是化学方程式两边气态物质的化学计量数的总和相等。

(4) -。解释:一般讲,若升高温度, $v_{\text{正}}$ 和 $v_{\text{逆}}$ 都会有所增大,只是程度不同。

(5) -。解释:这种说法只是对于元反应才对。对一般反应,级数应由实验决定。

(6) +。

(7) +。解释:热力学稳定系统必定也是动力学稳定系统。

(8) +。

2. 选择题(将所有正确答案的标号填入括号内)

(1) 真实气体行为接近理想气体性质的外部条件是()。

(a) 低温低压 (b) 高温低压 (c) 低温高压 (d) 高温高压

(2) 某温度时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 4 \times 10^{-2}$, 则反应 $\text{HBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus =$ ()。

(a) $1/(4 \times 10^{-2})$ (b) $1/(4 \times 10^{-2})^{1/2}$ (c) 4×10^{-2}

(3) 升高温度可以增加反应速率, 最主要是因为()。

(a) 增加了分子总数 (b) 增加了活化分子的百分数
(c) 降低了反应的活化能 (d) 促使平衡向吸热方向移动

(4) 已知汽车尾气无害化反应 $\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \ll 0$, 要有利于取得有毒气体 NO 和 CO 的最大转化率, 可采取的措施是()。

(a) 低温低压 (b) 高温高压 (c) 低温高压 (d) 高温低压

(5) 温度升高而一定增大的量是()。

(a) $\Delta_r G_m^\ominus$ (b) 吸热反应的平衡常数 K^\ominus
(c) 液体的饱和蒸气压 (d) 反应的速率常数 k

(6) 一个化学反应达到平衡时, 下列说法中正确的是()。

(a) 各物质的浓度或分压不随时间变化
(b) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$
(c) 正、逆反应速率常数相等
(d) 如果找到该反应的高效催化剂, 可以提高其平衡的转化率

答 (1)(b) (2)(b) (3)(b) (4)(c) (5)(b)(c) (6)(a)

3. 填空题

(1) 对于反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若升高温度(例如升高 100 K), 则下列各项将如何变化。(填“不变”, “基本不变”, “增大”或“减小”)

$\Delta_r H_m^\ominus$ _____, $\Delta_r S_m^\ominus$ _____, $\Delta_r G_m^\ominus$ _____,
 K^\ominus _____, $v_{\text{正}}$ _____, $v_{\text{逆}}$ _____。

(2) 对于下列反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 172.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若增大总压力或升高温度或加入催化剂, 则反应速率常数 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$, 和反应速率 $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$, 以及标准平衡常数 K^\ominus 、平衡移动方向等将如何? 分别填入表 2-1 中。

表 2-1

	$k_{\text{正}}$	$k_{\text{逆}}$	$v_{\text{正}}$	$v_{\text{逆}}$	K^{\ominus}	平衡移动方向
增加总压力						
升高温度						
加入催化剂						

(3) 造成平流层臭氧层破坏的主要物质有 _____; 主要的温室气体有 _____; 形成酸雨的大气污染物主要是 _____ 和 _____。

答 (1) 基本不变 基本不变 增大 减小 增大 增大

(2) 该反应的特点是可逆、吸热、反应前后气体分子数增大, 各量的变化情况如表 2-2 所示。

表 2-2

	$k_{\text{正}}$	$k_{\text{逆}}$	$v_{\text{正}}$	$v_{\text{逆}}$	K^{\ominus}	平衡移动方向
增加总压力	不变	不变	增大	增大	不变	右移
升高温度	增大	增大	增大	增大	增大	右移
加入催化剂	增大	增大	增大	增大	不变	平衡

(3) CFC 和哈龙 CO_2 SO_2 NO_x

4. 不用查表, 将下列物质按其标准熵 $S_{\text{m}}^{\ominus}(298.15 \text{ K})$ 值由大到小的顺序排列, 并简单说明理由。

(a) K(s) (b) Na(s) (c) $\text{Br}_2(\text{l})$ (d) $\text{Br}_2(\text{g})$ (e) KCl(s)

答 顺序为 (d) > (c) > (e) > (a) > (b)

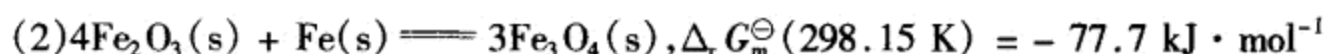
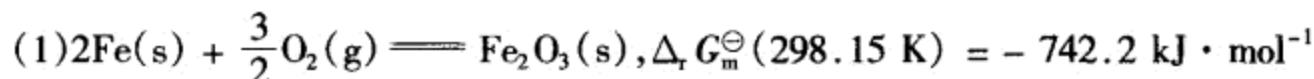
理由: 对于标准熵 $S_{\text{m}}^{\ominus}(298.15 \text{ K})$ 而言, 其值: $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{气体}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{液体}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{固体})$; $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{化合物}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{单质})$; $S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{内部质点多的}) > S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{内部质点少的})$ 。

5. 定性判断下列反应或过程中熵变的数值是正值还是负值。

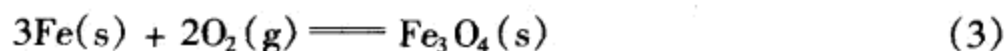
- (1) 溶解少量食盐于水中。 ()
- (2) 活性炭表面吸附氧气。 ()
- (3) 碳与氧气反应生成一氧化碳。 ()

答 (1) 正值 (2) 负值 (3) 正值

6. 利用下列两个反应及其 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 值, 计算 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ 在 298.15 K 时的标准生成吉布斯函数。



解 因为所要求的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 对应于反应式为



故用 $4 \times$ 反应(1) + 反应(2) 得 $9\text{Fe}(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$

再除以 3 后即得反应(3), 即 $3\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, 所以

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = [(-742.2 \times 4 - 77.7)/3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1015.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 通过热力学计算说明水结冰过程: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 在 298.15 K 的标准态时能否自发进行。已知冰在 298.15 K 的标准摩尔生成吉布斯函数为 $-236.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 反应式为



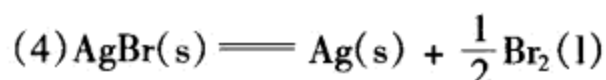
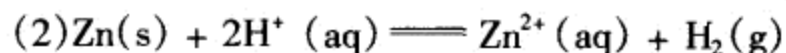
$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -237.129 \quad -236.7$$

所以

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = [-236.7 - (-237.129)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

故在上述条件下题给反应不能自发进行。

8. 试用教材附录 3 中的标准热力学数据, 计算下列反应的 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的值。



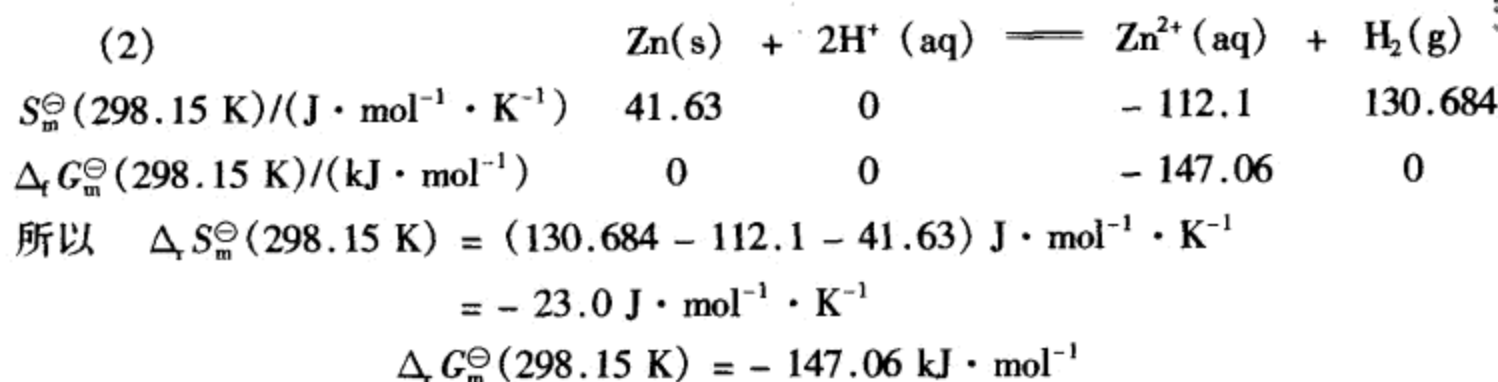
解 (1) 依据反应, 查附录得如下数据。

	$3\text{Fe}(\text{s})$	$+ 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$=$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	$+ 4\text{H}_2(\text{g})$
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	27.28	69.91		146.4	130.684
$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-237.129		-1015.4	0

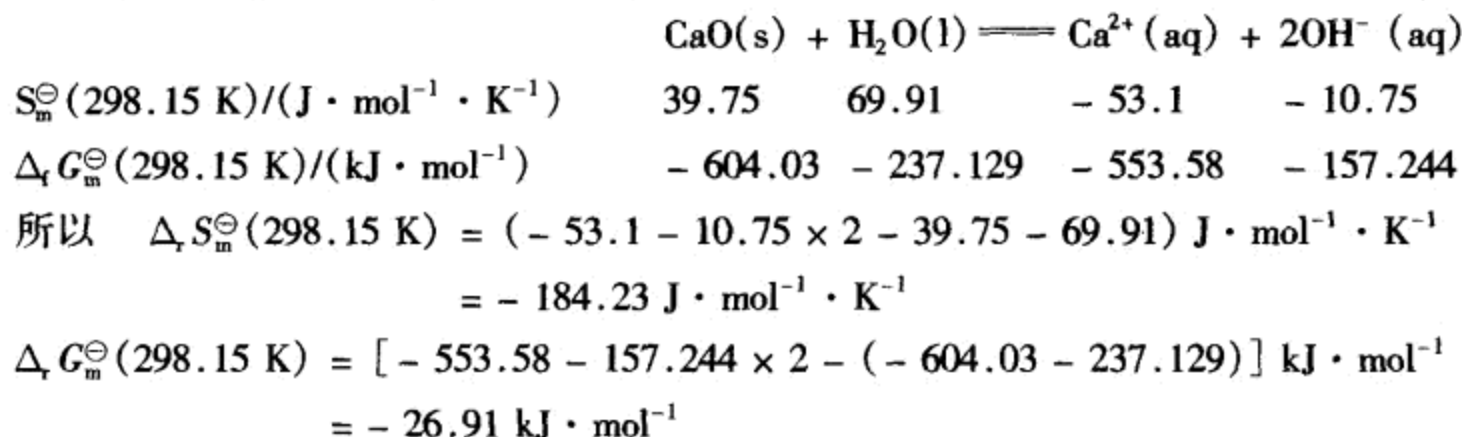
所以

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (4 \times 130.684 + 146.4 - 3 \times 27.28 - 4 \times 69.91) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 307.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

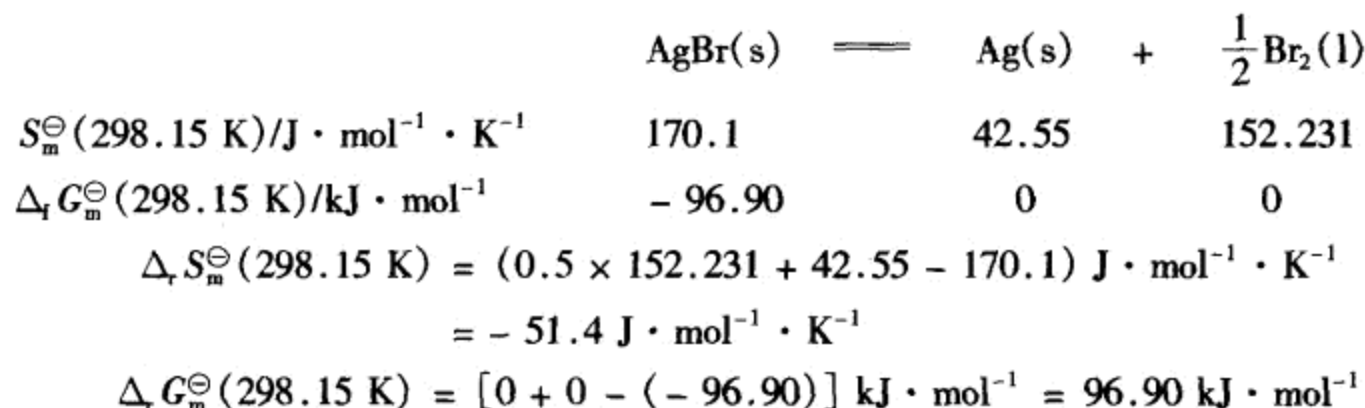
$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = [-1015.4 - 4 \times (-237.129)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -66.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



(3) 依据反应,查附录得如下数据。

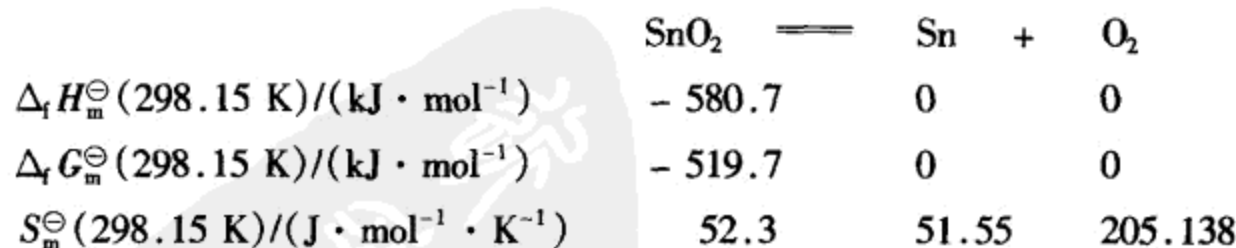


(4) 依据反应,查附录得如下数据。



9. 用锡石(SnO_2)制取金属锡,有建议可用下列几种方法:(1)单独加热矿石,使之分解;(2)用碳(以石墨计)还原矿石(加热产生 CO_2);(3)用 $\text{H}_2(\text{g})$ 还原矿石(加热产生水蒸气)。今希望加热温度尽可能低一些。试利用标准热力学数据通过计算,说明采用何种方法最好。

解 (1) 单独加热矿石,使之分解,反应为



在常温下, $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}(298.15 \text{ K}) = 519.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 反应可能非自发进行。又因

为

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 580.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (205.138 + 51.55 - 52.3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 204.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0\end{aligned}$$

所以当温度升高到一定值时反应可以自发进行。这一温度可通过下列计算求得。

因为 $\Delta G^\ominus = \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus$, 在平衡时 $\Delta G^\ominus = 0$, 有

$$T_1 = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = (580.7 \times 1000 / 204.4) \text{ K} = 2841 \text{ K}$$

(2) 用碳(以石墨计)还原矿石(加热产生 CO_2) 的反应为

	SnO_2	C	Sn	CO_2
$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-580.7	0	0	-393.509
$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-519.7	0	0	-394.359
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	52.3	5.74	51.55	213.74

根据

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-393.509 + 580.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 187.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (213.74 + 51.55 - 5.740 - 52.3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 207.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0\end{aligned}$$

计算得 $T_2 = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = (187.2 \times 1000 / 207.3) \text{ K} = 903.0 \text{ K}$

(3) 用 H_2 还原矿石(加热产生水蒸气)的反应为

	$\text{SnO}_2(\text{s})$	$2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Sn}(\text{s})$	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-580.7	0	0	-241.818
$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-519.7	0	0	-228.572
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	52.3	130.684	51.55	188.825
$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = [2 \times (-241.818) + 580.7] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$= 97.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$			
$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (2 \times 188.825 + 51.55 - 2 \times 130.684 - 52.3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$= 115.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0$			

计算得 $T_2 = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = (97.1 \times 1000 / 115.5) \text{ K} = 840.7 \text{ K}$

结论: 比较通过以上计算得出的 T_1 、 T_2 、 T_3 知, 用(3)反应方法比较理想。

10. 糖在新陈代谢过程中所发生的总反应可用下式表示:



若在人体内实际上只有 30% 上述总反应的 ΔG_m^\ominus 可转化为功(非体积功), 则

3.8 g 糖在体温 37°C 时进入新陈代谢, 可以做功多少?

解 依据反应, 查附录 3 得如下数据。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{g}) & + & 12\text{O}_2(\text{g}) & \longrightarrow & 12\text{CO}_2(\text{g}) & + & 11\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\ \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) & & -2225.5 & & 0 & & -393.509 & -285.83 \\ S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) & & 360.2 & & 205.138 & & 213.74 & 69.91 \end{array}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = [11 \times (-285.83) - 12 \times 393.509 + 2225.5] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -5640.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (11 \times 69.91 + 12 \times 213.74 - 12 \times 205.138 - 360.2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 512.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$, 在 37°C 时 $T = 310.15 \text{ K}$, 故

$$\Delta_r G_m^\ominus = (-5640.7 - 310.15 \times 512.0 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -5799.467 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5799.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于糖的摩尔质量 $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342.2948 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对于 3.8 g 糖

$$\Delta_r G_m^\ominus = (-5799.5 \times 3.8/342.2948) \text{ kJ} = -64.4 \text{ kJ}$$

故可以做功 $w' = 64.4 \text{ kJ} \times 30\% = 19.3 \text{ kJ}$

11. 计算利用水煤气制取合成天然气的下列反应在 532 K 时(近似)的 K^\ominus 值。



解 在 298.15 K 时和 500 K 时 H_2O 具有不同的聚集状态, 因此得以下反应, 同时查附录 3 得如下一些数据。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CO}(\text{g}) & + & 3\text{H}_2(\text{g}) & \longrightarrow & \text{CH}_4(\text{g}) & + & \text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{g}) \\ \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) & & -110.525 & & 0 & & -74.81 \quad [-285.83, -241.818] \\ \Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) & & -137.168 & & 0 & & -50.72 \quad [-237.129, -228.572] \\ S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) & & 197.674 & & 130.684 & & 186.264 \quad [69.91, 188.825] \end{array}$$

在 523 K 时, 水完全汽化, 故

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-241.818 - 74.81 + 110.52) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -206.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (188.825 + 186.264 - 130.684 - 197.674) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 46.731 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ = (-206.10 - 523 \times 10^{-3} \times 46.731) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -230.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_2^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K})/(RT) = 230.54 \times 1000/(8.314 \times 523) = 53.01$$

$$K_2^\ominus = 2.36 \times 10^9$$

12. 某温度时 8.0 mol SO_2 和 4.0 mol O_2 在密闭容器中进行反应生成 SO_3 气体, 测得起始时和平衡时(温度不变)系统的总压力分别为 300 kPa 和 220 kPa 。试利用

上述实验数据求该温度时反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数和 SO_2 的转化率。

解 设反应的总体积为 $V \text{ m}^3$, 平衡时生成 SO_3 物质的量为 $x \text{ mol}$ 。

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{SO}_3(\text{g})$
起始时物质的量 /mol	8.0		4.0		0
平衡时物质的量 /mol	$8.0 - x$		$4.0 - 0.5x$		x
起始时总物质的量 /mol	$n_{\text{总}}^0 = 12$				
平衡时总物质的量 /mol	$n_{\text{总}} = 8.0 - x + 4.0 - 0.5x + x = 12 - 0.5x$				
根据 $pV = nRT$, 得					

$$n_{\text{总}}^0 / n_{\text{总}} = p_{\text{起始}} / p_{\text{平衡}} = 300 / 220, n_{\text{总}} = 220 \times 12 / 300 = 8.8$$

即在平衡时 $12 - 0.5x = 8.8$, 解之得 $x = 6.4 \text{ mol}$, 所以 SO_2 的转化率

$$\eta = (6.4 / 8.8) \times 100\% = 80\%$$

再求 K^\ominus 。平衡时

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{SO}_3(\text{g})$
各物质的摩尔分数	$\frac{8.0 - 6.4}{8.8}$		$\frac{4.0 - \frac{6.4}{2}}{8.8}$		$\frac{6.4}{8.8}$
各物质的平衡分压	$\frac{1.6}{8.8} \times 220$		$\frac{0.8}{8.8} \times 220$		$\frac{6.4}{8.8} \times 220$
则	$p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$				

$$\text{故 } K^\ominus = \frac{\left(\frac{6.4}{8.8} \times \frac{220}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{0.8}{8.8} \times \frac{220}{p^\ominus}\right) \left(\frac{1.6}{8.8} \times \frac{220}{p^\ominus}\right)^2} = \frac{16}{\frac{220}{101.325} \times \frac{0.8}{8.8}} = 81.1$$

13. 已知反应: $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 在 740 K 时的 $K^\ominus = 0.36$ 。若在该温度下, 在密闭容器中将 $1.0 \text{ mol Ag}_2\text{S}$ 还原为银, 试计算最少需要 H_2 的物质的量。

解 设反应的总体积为 $V \text{ m}^3$, 起始时 H_2 的物质的量为 $x \text{ mol}$, 则有如下平衡

关系, 即	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$	$+$	$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{Ag}(\text{s})$	$+$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$
始态	1.0		x		0		0
平衡(完全还原为银)	0		$x - 1$		2		1
总物质的量	$(x + 2)$						
平衡时摩尔分数	0		$(x - 1) / (x + 2)$				$1 / (x + 2)$
平衡时分压			$(x - 1)p / (x + 2)$				$p / (x + 2)$

设平衡时总压 $p = p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$, 则

$$K^{\ominus} = \frac{p}{p^{\ominus}(x+2)} \div \frac{(x-1)p}{p^{\ominus}(x+2)} = 0.36$$

$$1/(x-1) = 0.36, x = 3.8 \text{ mol}$$

14. 已知反应: $\text{Fe(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FeO(s)} + \text{CO(g)}$, 标准平衡常数为 K_1^{\ominus} ; $\text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{FeO(s)} + \text{H}_2(\text{g})$, 标准平衡常数为 K_2^{\ominus} 。在不同温度时反应的标准平衡常数数值如下:

T/K	K_1^{\ominus}	K_2^{\ominus}
973	1.47	2.38
1 073	1.81	2.00
1 173	2.15	1.67
1 273	2.48	1.49

试计算在上述各温度时反应: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ 的标准平衡常数 K^{\ominus} , 并通过计算说明此反应是放热还是吸热的。

解 由第一个反应减去第二个反应可得



移项整理为 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$, 所以 $K^{\ominus} = K_1^{\ominus}/K_2^{\ominus}$, 代入相应数值

T/K	K_1^{\ominus}	K_2^{\ominus}	K^{\ominus}
973	1.47	2.38	0.618
1 073	1.81	2.00	0.905
1 173	2.15	1.67	1.29
1 273	2.48	1.49	1.66

可见随着温度的升高, 平衡常数增大, 说明升温有利于反应进行, 故这是一个吸热反应。

15. 已知反应: $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl(g)}$ 在 298.15 K 时的 $K^{\ominus} = 4.9 \times 10^{16}$, $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求在 500 K 时的 K_2^{\ominus} 值[近似计算, 不查 $S_m^{\ominus}(298.15 \text{ K})$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15 \text{ K})$ 数据]。

解 先求出在 298.15 K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15 \text{ K})$ 值。因为

$$\ln K^{\ominus} = -\Delta_r G^{\ominus} / (RT)$$

所以 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15 \text{ K}) = -RT \ln K_1^{\ominus}(298.15 \text{ K})$

$$= [-8.314 \times 298.15 \times \ln(4.9 \times 10^{16})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -95.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

再求出在 298.15 K 时的 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 值。因为

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

所以
$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= -[\Delta_r G_m^\ominus(T) - \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})]/T \\ &= [(-92.31 + 95.26) \times 10^3 / 298.15] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 9.89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

则 500 K 时

$$\Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K}) = (-92.31 - 9.89 \times 10^{-3} \times 500) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -97.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为
$$\ln K_2^\ominus(500 \text{ K}) = -\Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K})/(RT)$$

所以
$$\ln K_2^\ominus(500 \text{ K}) = 97.26 / (500 \times 8.314) = 23.4$$

$$K_2^\ominus(500 \text{ K}) = 1.4 \times 10^{10}$$

16. 利用标准热力学函数估算反应: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在 873 K 时的标准摩尔吉布斯函数变和标准平衡常数。若此时系统中各组分气体的分压为 $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = 127 \text{ kPa}$, $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2\text{O}) = 76 \text{ kPa}$ (注意: 此时系统不一定处于平衡状态), 计算此条件下反应的摩尔吉布斯函数变, 并判断反应进行的方向。

解 依据反应, 并查附录 3 得如下数据。

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-393.509	0	-110.525	-241.818
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	213.74	130.684	197.674	188.825

计算得

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-110.525 - 241.818 + 393.509) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 41.166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (197.674 + 188.825 - 213.74 - 130.684) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 42.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

在 873 K 时

$$\Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) = (41.166 - 42.08 \times 10^{-3} \times 873) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则
$$\ln K^\ominus(873 \text{ K}) = -\Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K})/(RT) = -4.430 / (873 \times 8.314) = -0.610$$

$$K^\ominus(873 \text{ K}) = 0.54$$

在给定条件下, $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q$, 故

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(T) &= \{4.43 + 8.314 \times 873 \times 10^{-3} \ln[76 \times 76 / (127 \times 127)]\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (4.43 - 7.453) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

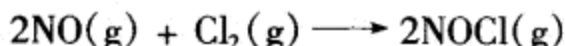
因为 $\Delta_r G_m(T) < 0$, 所以反应可以正向进行。

17. 对于一个在标准状态下是吸热、熵减的化学反应, 当温度升高时, 根据吕·查德里原理判断, 反应将向吸热的正方向移动; 而根据公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus -$

$T\Delta_r S_m^\ominus$ 判断, $\Delta_r G_m^\ominus$ 将变得更正(正值更大), 即反应更不利于正方向进行。在这两种矛盾的判断中, 哪一种是正确的? 简要说明原因。

答 前一种是正确的。吕·查德里原理判断平衡移动是以 $\Delta_r G_m$ 为依据的; 而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 只决定反应的限度, 即平衡常数。且 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 本身也与温度有关, 当温度变化范围较大时, 它们也要变化。

18. 研究指出下列反应在一定温度范围内为元反应:



(1) 写出该反应的速率方程。(2) 该反应的总级数是多少?(3) 其他条件不变, 如果将容器的体积增加到原来的 2 倍, 反应速率如何变化?(4) 如果容器体积不变而将 NO 的浓度增加到原来的 3 倍, 反应速率又将如何变化?

解 (1) 该反应的速率方程为 $v_1 = kc(\text{Cl}_2) \cdot c^2(\text{NO})$;

(2) 该反应的总级数是 $n = 1 + 2 = 3$;

(3) 当体积增大一倍, 则各物质的浓度均将减半, 所以此时反应速率为

$$v_3 = 0.5k \cdot c(\text{Cl}_2) \cdot 0.5^2 \cdot c^2(\text{NO})$$

由于 $\frac{v_3}{v_1} = 0.5 \times 0.25 = 1/8$, 即此时的反应速率是原来的 $1/8$ 。

(4) $v_4 = kc(\text{Cl}_2) \cdot 3^2 \cdot c^2(\text{NO}) = 9v_1$, 即此时的速率是原来的 9 倍。

19. 已知某药物是按一级反应分解的, 在 25°C 分解反应速率常数 $k = 2.09 \times 10^{-5} \text{h}^{-1}$ 。该药物的起始浓度为 94 单位 $/\text{cm}^3$, 若其浓度下降至 45 单位 $/\text{cm}^3$, 就无临床价值, 不能继续使用。问该药物的有效期当定为多长?

解 设浓度为 $c_0 = 94$ 单位 $/\text{cm}^3$, $c = 45$ 单位 $/\text{cm}^3$ 。按一级反应的积分式 $\ln \frac{c_0}{c} = kt$, 则 $\ln \frac{94}{45} = 2.09 \times 10^{-5} t$, 故

$$t = \frac{1}{2.09 \times 10^{-5} \text{h}^{-1}} \ln \frac{94 \text{ 单位 } / \text{cm}^3}{45 \text{ 单位 } / \text{cm}^3} = 35\,245.6 \text{ h} \div 24 \text{ h} \div 365 \text{ d} \div = 4 \text{ a}$$

20. 根据实验结果, 在高温时焦炭中碳与二氧化碳的反应为 $\text{C} + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$, 其活化能为 $167.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算自 900 K 升高到 $1\,000 \text{ K}$ 时, 反应速率的变化。

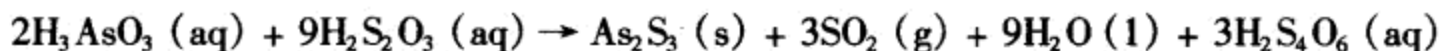
解 根据公式 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$, 并代入已知数据得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{167.4 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1\,000 \text{ K} - 900 \text{ K})}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000 \text{ K} \times 900 \text{ K}} = 2.237$$

$$k_2/k_1 = 9.4$$

大约增加了 9.4 倍。

21. 将含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_3\text{AsO}_3$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的溶液与过量的稀硫酸溶液混合均匀, 产生下列反应:



今由实验得在 17°C 时, 从混合开始至溶液刚出现黄色的 As_2S_3 沉淀共需时 1515 s ; 若将上述溶液温度升高 10°C , 重复上述实验, 测得需时 500 s , 试求该反应的活化能 E_a 值。(提示: 实验中, 反应速率常用某物质一定浓度改变所需的时间来表示。)

解 设 $T_1 = 17 + 273.15 = 290.15 \text{ K}$, 对应于 v_1 时的 $t_1 = 1515 \text{ s}$; $T_2 = 27 + 273.15 = 300.15 \text{ K}$, 对应于 v_2 时的 $t_2 = 500 \text{ s}$ 。根据 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$, 整理为

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_1}{t_2} \\ &= \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 290.15 \text{ K} \times 300.15 \text{ K}}{10 \text{ K}} \ln \frac{1515 \text{ s}}{500 \text{ s}} \\ &= 80265 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 80.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

22. 在没有催化剂存在时, H_2O_2 的分解反应: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 活化能为 $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当有铁催化剂存在时, 该反应的活化能就降低到 $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算在 298 K 时此两种反应速率的比值。

解 因为 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$, 假设有无催化剂对 $\ln A$ 的影响可以忽略, 则

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{1}{RT}(E_{a,1} - E_{a,2})$$

由已知: $T = 298.15 \text{ K}$, $E_{a,1} = 54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{a,2} = 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{1}{8.134 \times 298.15} \times (54 - 75) \times 10^3 = 8.48$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 4.8 \times 10^3$$

23. 对于制取水煤气的下列平衡系统: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 。问: (1) 欲使平衡向右移动, 可采取哪些措施? (2) 欲使正反应进行得较快且较完全(平衡向右移动)的适宜条件如何? 这些措施对 K^\ominus 、 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 影响各如何?

答 (1) 此反应属于吸热、气体分子数增加的反应, 故可采取升温、减压或移走产物的方法, 使平衡右移。低压高温对反应右移有利。



(2)A.升温: K^\ominus 上升, $k_{\text{正}}$ 上升大于 $k_{\text{逆}}$ 上升;B.减压: K^\ominus 不变;C.粉碎 C(s): K^\ominus 不变, $k_{\text{正}}$ 上升, $k_{\text{逆}}$ 上升;D.加催化剂: K^\ominus 不变, $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 同等程度上升。

24. 设汽车内燃机内温度因燃料燃烧反应达到 1 300 °C, 试利用标准热力学函数估算此温度时反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 的数值, 并联系反应速率简单说明在大气污染中的影响。

解 依据反应, 并查附录 3 得如下数据。

	$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$	+	$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	$=$	$\text{NO}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0		0		90.25
$S_m^\ominus(298.15\text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	191.50		205.138		210.761

在 298.15 K 时

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = 90.25\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= [210.761 - 0.5 \times (191.50 + 205.138)]\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 12.44\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

在 1 573.15 K 时

$$\Delta_r G_m^\ominus(1\,573.15\text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K})$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(1\,573.15\text{ K}) &= (90.25 - 1\,573.15 \times 12.44 \times 10^{-3})\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 70.68\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus(1\,573.15\text{ K}) &= -\Delta_r G_m^\ominus(1\,573.15\text{ K})/(RT) \\ &= -70\,680/(8.314 \times 1\,573.15) = -5.40\end{aligned}$$

$$K^\ominus(1\,573.15\text{ K}) = 4.51 \times 10^{-3}$$

关于影响可见教科书 2.4.1 - 3. 氮氧化物的内容(85 ~ 89 页)。



一、单项选择题

1. 反应 $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 在 298 K 和标准状态下是自发进行的反应, 其逆反应在高温下可变为自发进行的反应, 那么此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的符号正确的是()。

A. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ $\Delta_r S_m^\ominus > 0$

B. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ $\Delta_r S_m^\ominus < 0$

C. $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ $\Delta_r S_m^\ominus < 0$

D. $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ $\Delta_r S_m^\ominus > 0$

2. 反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的熵变为()。

A. $\Delta_r S_m > 0$

B. $\Delta_r S_m = 0$

C. $\Delta_r S_m < 0$

D. 无法判断

3. 某反应的 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 当温度升高时, 其平衡常数的数值将()。

A. 增大

B. 不变

C. 减小

D. 无法判断

4. 下列关系式中, 错误的是()。

A. $H = U + pV$

B. $\Delta U(\text{体系}) + \Delta U(\text{环境}) = 0$

C. $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m(T) - T\Delta_r S_m(T)$

D. $\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B S_m^\ominus(\text{B})$

5. 下列叙述中正确的是()。

A. 非元反应是由若干元反应组成的

B. 反应级数等于反应方程式中的化学计量数

C. 只要反应速率方程中各物质的浓度的指数等于反应方程式中化学计量数时, 此反应必为元反应

D. 反应速率与反应物浓度的乘积成正比

6. 判断某一过程是否能进行, 可以采用的方法是()。

A. $\Delta H < 0$

B. $\Delta S > 0$

C. $\Delta S < Q/T$

D. $\Delta S > Q/T$

7. 某温度时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 的平衡常数 $K^\ominus = 4.0 \times 10^{-2}$, 则反应 $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HBr}(\text{g})$ 的平衡常数 K^\ominus 为()。

A. $\frac{1}{4.0 \times 10^{-2}}$

B. $\frac{1}{\sqrt{4.0 \times 10^{-2}}}$

C. 4.0×10^{-2}

D. $\sqrt{4.0 \times 10^{-2}}$

8. 25 °C 时, $\text{NaCl}(\text{s})$ 在水中的溶解度是 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此温度下, 如果将 1 mol $\text{NaCl}(\text{s})$ 加入到 1 L 水中, 则过程的 ΔG_m 、 $\Delta_r S_m$ 的变化为()。

A. $\Delta G_m > 0$ $\Delta_r S_m > 0$

B. $\Delta G_m < 0$ $\Delta_r S_m > 0$

C. $\Delta G_m > 0$ $\Delta_r S_m < 0$

D. $\Delta G_m < 0$ $\Delta_r S_m < 0$

9. 反应(1)的 $\Delta_r G_m^\ominus = -2.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应(2)的 $\Delta_r G_m^\ominus = -4.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相同条件下两反应速率关系为()。

A. $v_1 > v_2$

B. $v_1 < v_2$

C. $v_1 = v_2$

D. 无法判断

10. 298 K 时, 对于反应 $2\text{AB}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{A}_2(\text{g}) + \text{B}_2(\text{g})$, 保持温度不变, 增大容器体积, 降低总压力, 则反应物的转化率()。

A. 增大

B. 减小

C. 不变

D. 不能确定

二、不定向选择题

1. 对同一条件下的同一反应,与反应方程式写法有关的是()。
A. $\Delta_r H_m^\ominus$ B. $\Delta_r G_m^\ominus$ C. $\Delta_r S_m^\ominus$ D. $K^\ominus(T)$ E. $\Delta_r H_m^\ominus$
2. 下列叙述中不正确的是()。
A. ΔG 受温度影响不大
B. 因为物质的熵随温度的升高而增大,故升高温度可使反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 增大
C. 对于反应 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, 改变总压力,平衡不移动
D. 升高温度,反应的 $K^\ominus(T)$ 增大,则说明该反应必为吸热反应
E. 稳定单质的 $S_m^\ominus = 0$
3. 下列两个 $Ag_2O(s)$ 的分解反应式: $Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_{m,1}^\ominus$ 、 K_1^\ominus ; $\frac{1}{2}Ag_2O(s) \rightleftharpoons Ag(s) + \frac{1}{4}O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 、 K_2^\ominus , 在 298 K 下各关系式正确的是()。
A. $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = \Delta_r G_{m,2}^\ominus$ B. $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = \frac{1}{2}\Delta_r G_{m,2}^\ominus, K_2^\ominus = \frac{1}{2}K_1^\ominus$
C. $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = 2\Delta_r G_{m,2}^\ominus, K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^{\frac{1}{2}}$ D. $\Delta_r G_{m,1}^\ominus(Ag_2O, s) = -\Delta_r G_{m,2}^\ominus(Ag_2O, s)$
E. $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = 2\Delta_r G_{m,2}^\ominus, K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^{\frac{1}{2}}$

三、填空题

1. 373 K, 101.325 kPa 下,水蒸发为水蒸气,该过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$ _____ 0, $\Delta_r S_m^\ominus$ _____ 0。
2. 恒温恒压条件下,某化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 则该反应是 _____ 反应(填“自发”或“非自发”);若恒温恒压条件下,其 $\Delta_r H_m^\ominus = T\Delta_r S_m^\ominus$, 则该反应 _____。
3. 理想气体在向真空膨胀时,吉布斯函数(G) _____ (填“增大”,“减小”或“不变”)。
4. 在等温等压条件下,某反应的 $K^\ominus = 1$, 则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值为 _____。
5. 已知某反应的 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 可知 $E_{a(正)}$ _____ $E_{a(逆)}$, 当温度升高时, $v_{正}$ _____, $v_{逆}$ _____, K^\ominus _____, 平衡向 _____ 移动。

四、简答题

$\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 单位中都有“ mol^{-1} ”, 此处的摩尔的含义是什么?



同步训练题答案

TONG BU XUN LIAN TI DA AN

一、单项选择题

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

二、不定向选择题

1.ABCD 2.ABCE 3.DE

三、填空题

1. = > 2.非自发 处于平衡状态
 3.减小 4.0 5. < 增大 增大 减小 逆向

四、简答题

$\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 单位中的“ mol^{-1} ”是指 1 mol 的化学反应。

对化学反应 $aA + bB \rightarrow cC + dD$, 当反应消耗掉 a mol 的 A 物质、 b mol 的 B 物质时, 同时生成 d mol 的 D 物质和 c mol 的 C 物质, 我们就称此反应是按照给定的化学方程式进行的。即 1 mol 的化学反应是指各物质的量的变化在数值上正好等于化学反应方程式中的化学计量数 a 、 b 、 c 、 d 。

对于同一个化学反应, 化学方程式的写法可以不同, 而化学方程式的写法不同, 化学计量数就不同, 因而反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也不同。因此 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 单位中的“ mol^{-1} ”是指 1 mol 的化学反应, 而不是指 1 mol 的产物或反应物。

第3章 水化学与水污染



3.1 主要内容

3.1.1 重要的基本概念

渗透与反渗透;渗透压;酸、碱解离常数;共轭酸碱对;同离子效应;缓冲溶液;配离子稳定常数和不稳定常数;溶度积;溶度积规则。

3.1.2 主要基本定律和应用

稀溶液的依数性;酸碱质子理论;多相离子平衡关系;缓冲溶液及缓冲原理。

3.1.3 主要计算公式

1. 稀溶液的依数性: $\Delta p = x_B p_A$; $\Delta T_{bp} = k_{bp} m$; $\Delta T_{fp} = k_{fp} m$; $\Pi V = nRT$, 适用条件: 难挥发的非电解质稀溶液。

2. 一元弱酸(碱)解离平衡

$$K_i = \frac{x^2}{c}, x = \sqrt{cK_i}; K_a = c\alpha^2, \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

3. 缓冲溶液

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{酸}}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{酸}}} \quad \text{或} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{酸}}}$$

4. 溶度积

$$K_s = [c^{\text{eq}}(\text{A}^{m+})]^n [c^{\text{eq}}(\text{B}^{n-})]^m$$

3.2 基本要求

3.2.1 熟练掌握

学习时应熟练掌握以下内容:

1. 溶液的通性: 蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压;
2. 酸碱质子理论及酸碱解离平衡计算、pH 值的计算;
3. 缓冲溶液的原理及有关计算(缓冲溶液的配制);
4. 溶度积和溶解度的换算、溶度积规则。

3.2.3 正确理解

要正确理解: 酸碱电离理论和酸碱电子理论; 配离子的解离平衡; 多元酸、碱的解离平衡。

3.2.3 一般了解

胶体的特征、结构及性质; 水污染的原因、危害及防治等内容, 只作一般了解即可。

书后思考题解答

1. 为什么水中加入乙二醇可以防冻? 比较内燃机水箱中使用乙醇或乙二醇的优缺点。

答 在水中加入乙二醇可以使水的凝固点下降。在内燃机水箱中使用乙醇或乙二醇都可以使水的凝固点下降。但乙二醇的沸点为 470 K, 乙醇的沸点为 351 K。应该用乙二醇更好一些, 因为乙醇的沸点较低, 易挥发。

2. 什么叫渗透压? 什么叫反渗透? 盐碱土地上栽种植物难以生长, 试以渗透压现象解释之。

答 渗透压是为了维持被半透膜所隔开的溶液与纯溶剂之间的渗透平衡而需要的额外压力。如果外加在溶液上的压力超过了渗透压, 则会使溶液中的溶剂向纯溶剂方向流动, 使纯溶剂的体积增加, 这个过程叫做反渗透。植物是需要从土壤里吸取水和养分才能生长的, 而在盐碱地上的盐碱, 由于其表面形成的溶液的蒸气

压显著下降,要吸收水分,因此植物就难以生长了。

3.稀溶液定律的内容如何?对具有相同质量摩尔浓度的非电解质溶液、AB型及AB₂型强电解质溶液来说,凝固点高低的顺序应如何判断?

答 稀溶液定律的内容是:难挥发的非电解质稀溶液的性质与一定量溶剂中所溶解溶质的物质的量成正比。但这个定律不适用于浓溶液和电解质溶液,因为它们中的粒子之间的相互作用比非电解质稀溶液大大加强,因而产生了偏差。在浓度相同时比非电解质溶液凝固点下降值要大。而产生的偏差可以用电解质溶液与相同质量摩尔浓度的非电解质溶液凝固点下降的比值 i 来表示。 i 值越大,溶液凝固点下降的值也越大。

AB型强电解质 $i \approx 2$

AB₂或A₂B型强电解质 $i \approx 2 \sim 3$

弱电解质 i 略大于1

因此它们沸点升高或渗透压大小的顺序为:AB₂或A₂B型强电解质溶液 > AB型强电解质溶液 > 弱电解质溶液 > 非电解质溶液。而凝固点高低的顺序则恰好与上述顺序相反。

4.为什么氯化钙和五氧化二磷可用做干燥剂?而食盐和冰的混合物可以作为冷冻剂?

答 氯化钙和五氧化二磷可以作为干燥剂,是因为这些物质其表面形成的溶液的蒸气压显著下降,当它低于空气中水蒸气的分压时,空气中水蒸气可不断地凝聚而进入溶液,即这些物质不断地吸收水蒸气。而食盐和冰的混合物可以作为冷冻剂,是因为盐与冰混合时,盐溶解在水里成为溶液,由于所生成的溶液中水的蒸气压低于冰的蒸气压,冰就融化,冰融化时要从环境吸收热量,使周围物质的温度降低。

5.为什么冰总是结在水面上?水的这种特性对水生动植物和人类有何重要意义?

答 因为液态水在4℃时密度最大,此时随着温度的降低水的密度减小,冷水上浮,最终结冰。所以冰总是结在水面上。由于冰的饱和蒸气压远小于液态水的饱和蒸气压,因此冰覆盖在水面上就阻止了液态水的挥发,这为水生动植物保证了必要的生存条件,也为人类确保了必要的水生动植物资源。

6.酸碱质子理论如何定义酸和碱?什么叫共轭酸碱对?

答 质子理论认为:凡能给出质子H⁺的物质(分子、离子)都是酸;凡能结合质子H⁺的物质(分子、离子)都是碱。

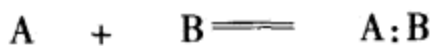
质子理论的酸和碱不是彼此分割的,而是统一在对质子的关系上,即



这就是说,酸给出质子后变成了碱,而碱接受质子后变成了酸。这种关系叫共轭关系。 (B^-) 的共轭酸是A;而A的共轭碱是 (B^-) ,A - B称共轭酸碱对。

7. 路易斯电子理论如何定义酸和碱?你如何理解生物碱是路易斯碱,而 H_3BO_3 是路易斯酸?

答 路易斯电子理论认为:在反应过程中,能接受电子对的任何分子、原子团或离子称为酸;能给出电子对的任何分子、原子团或离子称为碱。



酸 碱 酸碱加合物

生物碱是一类具有碱性的含氮有机化合物。如尼古丁,如图3-1所示,其结构为:其分子中的N原子上含有孤对电子,在反应过程中可以给出,所以它是路易斯碱。而 H_3BO_3 是一个一元弱酸,但不是它本身电离 H^+ ,而是由于硼是缺电子原子,在水中它加合了水分子的 OH^- (其中氧原子有孤对电子)而释出 H^+ 。所以它是路易斯酸。

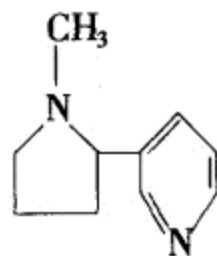


图3-1 尼古丁结构

8. 为什么某酸越强,则其共轭碱越弱,或某酸越弱,则其共轭碱越强?共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 之间有何定量关系?

答 共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 之间的定量关系为

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

因为这种关系,加之质子理论的酸和碱不是彼此分割的,而是统一在对质子的关系上,即



由于这种共轭关系的存在,且在一定温度下 K_w 为定值,则必然有某酸越强,其共轭碱越弱的对应关系。

9. 下列说法是否正确?若不正确,则予以更正。

(1) 根据 $K_a = c\alpha^2$,弱酸的浓度越小,则解离度越大,因此酸性越强(即pH越小)。

(2) 在相同浓度的一元弱酸溶液中, $c(\text{H}^+)$ 都相等,因此中和同体积同浓度的醋酸溶液或盐酸溶液所需的碱是等量的。

答 (1) 不对。因为此式表示了溶液的 c 、 α 、 K_a 之定量关系,称为稀释定律。它说明在一定温度下 α 随 c 降低而增大,但必须注意这并不意味着对应的离子浓度也必定相应增大。如:

$$0.1 \text{ M HAc} \quad \alpha = 1.32\% \quad c^\circ(\text{H}^+) = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$0.0001 \text{ M HAc} \quad \alpha = 34\% \quad c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

因为 $c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = c\alpha$, 若 c 基数很小, α 再大也有限。所以若用 α 值比较电解质的强弱, 必须在浓度相同条件下才行。

(2) 不对。在相同浓度一元弱酸溶液中, $c(\text{H}^+)$ 不一定相等, 因为其 K_a 不一定相等。但中和同体积同浓度的醋酸溶液或盐酸溶液所需的碱是等量的。因为强碱可以在中和过程中使弱酸平衡移动, 最终夺取弱酸中的全部 H^+ 。

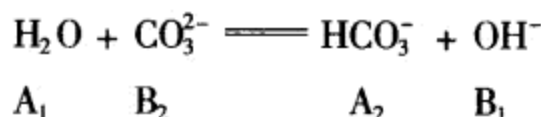
10. 为什么计算多元弱酸溶液中的氢离子浓度时, 可以近似地用一级解离平衡进行计算?

答 因为多元弱酸的二级解离平衡常数很小, 解离出的氢离子浓度可以忽略不计。

11. 为什么 Na_2CO_3 溶液是碱性的, 而 ZnCl_2 溶液却是酸性的? 试用酸碱质子理论予以说明。以上两种溶液的离子碱或离子酸在水中的单相离子平衡如何表示?

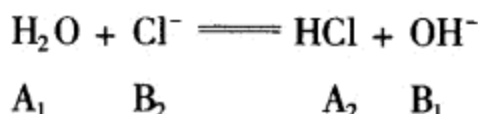
答 质子理论中无盐, 故无盐的水解反应。但是, 电离理论中的盐的水解在质子论中可看成是水和离子酸或水和离子碱之间的质子传递。

对 Na_2CO_3 溶液



HCO_3^- 是弱酸, 所以溶液是碱性的。

对 ZnCl_2 溶液



HCl 是强酸, 所以溶液是酸性的。

二者都可看成是水和离子碱之间的质子传递。

12. 往氨水中加入少量下列物质时, NH_3 的解离度和溶液的 pH 值将发生怎样的变化?

(1) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ (2) $\text{NaOH}(\text{s})$ (3) $\text{HCl}(\text{aq})$ (4) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

答 (1) 加 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 由于同离子效应, NH_3 的解离度降低, pH 值下降。

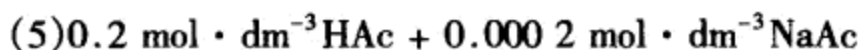
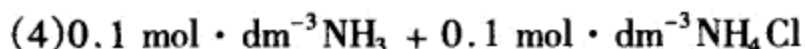
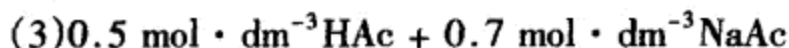
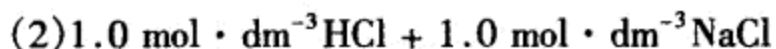
(2) 加 $\text{NaOH}(\text{s})$, 由于同离子效应, NH_3 的解离度降低, pH 值上升。

(3) 加 $\text{HCl}(\text{aq})$, 由于酸碱中和, NH_3 的解离度上升, pH 值下降。

(4) 加 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 由于氨水得到稀释, NH_3 的解离度上升, pH 值下降。

13. 下列几组等体积混合物溶液中, 哪些是较好的缓冲溶液, 哪些是较差的缓冲溶液, 还有哪些根本不是缓冲溶液?

(1) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc} + 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$

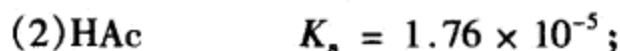
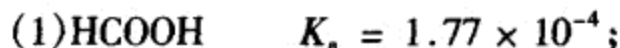


答 (1) 很差; (2) 不是; (3) 好; (4) 比较好; (5) 比较差。

14. 当往缓冲溶液中加入大量的酸和碱, 或者大量的水稀释时, pH 值是否仍能保持不变? 说明其原因。

答 不能。因为缓冲溶液的缓冲能力是有限度的, 溶液中的弱酸及其共轭碱, 或弱碱及其共轭酸中的一种消耗将尽时, 将失去其缓冲能力。加入大量的水稀释时, 会导致溶液的解离度改变, pH 值也会发生变化。

15. 欲配制 $\text{pH} = 3$ 的缓冲溶液, 已知有下列物质的 K_a 数值:



问选择哪一种弱酸及其共轭碱较合适?

答 可以选择 $\text{p}K_a$ 与 pH 相等或相近的弱酸及其共轭碱较合适。所以应选用等浓度的 HCOOH 和 NaOH 来配制。 $\text{pH} = \text{p}K_a = -\lg(1.77 \times 10^{-4}) = 3.75$ 。

16. 配离子的不稳定性可用什么平衡常数来表示? 是否所有配离子都可用该常数直接比较它们的不稳定性的大小, 为什么?

答 配离子的不稳定性可用不稳定平衡常数 K_i 来表示。不是所有配离子都可用该常数直接比较它们的不稳定性的大小, 因为只有配位数相同时才可直接比较。

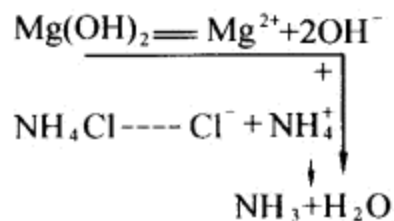
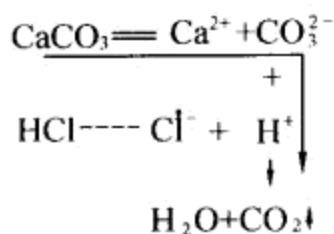
17. 若要比一些难溶电解质溶解度的大小, 是否可以根据难溶电解质溶度积大小直接比较, 即: 溶度积较大的, 溶解度应较大; 溶度积较小的, 溶解度也较小, 为什么?

答 同一类型的难溶电解质可以根据难溶电解质溶度积大小直接比较, 否则不能。因为存在着化学计量数的方次问题。

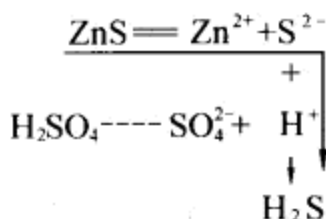
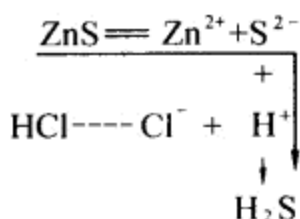
18. 如何从化学平衡的观点来理解溶度积规则? 试用溶度积规则来解释下列事实。

(1) CaCO_3 溶于稀 HCl 溶液中; (2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶于 NH_4Cl 溶液中; (3) ZnS 能溶于盐酸和稀硫酸中, 而 CuS 不溶于盐酸和稀硫酸中, 却能溶于硝酸中; (4) BaSO_4 不溶于稀盐酸中。

答 (1) CaCO_3 溶于稀 HCl 溶液中。(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶于 NH_4Cl 溶液中。



(3) ZnS 能溶于盐酸和稀硫酸中。



而 CuS 不溶于盐酸和稀硫酸中,却能溶于硝酸中。盐酸和稀硫酸提供的氢离子浓度不能满足 $Q > K_s(\text{CuS})$ 要求,因此只能利用硝酸的强氧化性使其溶解。

(4) BaSO_4 不溶于稀盐酸中,因为盐酸提供的氢离子浓度不能满足 $Q > K_s(\text{BaSO}_4)$ 要求。

19. 往草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶液中加入 CaCl_2 溶液,得到 CaC_2O_4 沉淀。将沉淀过滤后,往滤液中加入氨水,又有 CaC_2O_4 沉淀产生。试从离子平衡观点予以说明。

答 往草酸溶液中加入氯化钙,得到草酸钙沉淀,是因为草酸钙的溶度积小。在滤液中有平衡 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,同时存在 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。当加入氨水,有反应为 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,生成的 OH^- 中和了 H^+ ,促使草酸平衡移动,产生的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 使 $Q > K_s$,而使草酸钙析出。

20. 试从难溶物质的溶度积的大小及配离子的不稳定常数或稳定常数的大小定性解释下列现象。(1) 氨水中 AgCl 能溶解, AgBr 仅稍溶解,而在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中 AgCl 和 AgBr 均溶解;(2) KI 能自 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 溶液中将 Ag^+ 沉淀为 AgI ,但不能从 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 溶液中使 Ag^+ 以 AgI 沉淀形式析出。

答 查附录可知

$$\begin{aligned} K_i[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] &= 3.46 \times 10^{-14}, K_s(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10} \\ K_i[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] &= 8.93 \times 10^{-8}, K_i[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 7.94 \times 10^{-22} \\ K_s(\text{AgI}) &= 1.77 \times 10^{-10}, K_s(\text{AgBr}) = 5.35 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

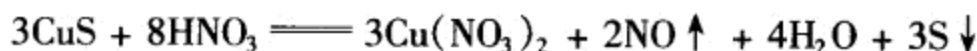
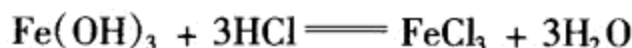
(1) 因为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ 比 AgCl 稳定,所以 AgCl 能溶解;但 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ 与 AgBr 稳定性相近,所以 AgBr 稍溶解;而 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$ 则比 AgCl 和 AgBr 稳定得多,所以

AgCl 和 AgBr 都溶解。

(2) 由于 $K[Ag(CN)_2]$ 比 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 稳定得多, 所以 KI 能将 $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ 中的 Ag^+ 沉淀为 AgI, 而不能将 $K[Ag(CN)_2]$ 中的 Ag^+ 沉淀为 AgI。

21. 要使沉淀溶解, 可采用哪些措施? 举例说明。

答 措施主要有加酸、加碱、加配合剂(形成配合物)、加氧化剂。例如:



22. 本章总共讨论了哪几类离子平衡? 它们各自的特点是什么? 特征平衡常数是什么? 如何利用热力学数据, 计算得到这些平衡常数?

答 本章提到的离子平衡有:

(1) 水溶液中的单相离子平衡, 特点是包括酸碱解离平衡及配离子的解离平衡, 特征平衡常数是 K_a 、 K_b 、 K_i 、 K_f (或配离子逐级常数)。

(2) 多相离子平衡, 属难溶物质的溶解平衡过程, 符合溶度积规则。特征平衡常数是 K_s 。可以利用热力学数据计算 (298.15 K), 即 $\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$ 。

23. 胶体有哪些主要特性? 溶胶具有一定稳定性的原因何在? 有哪些方法可使溶胶聚沉? 为什么在江河入海处, 流水所携带的大量泥沙会在入海口形成三角洲?

答 胶体主要特性: 胶体系统是分散相粒子的大小在 1 ~ 100 nm 之间的分散系统, 包括溶胶、高分子溶液、缔合胶体。特征是: 高度分散的不均匀(多相)性和聚集不稳定性等(也称为高度分散的多相性和热力学不稳定性)。具体如扩散作用慢, 不能透过半透膜, 渗透压低, 动力学稳定性强, 具有乳光效应(光散射现象)。

胶体稳定性的主要原因有三个:

(1) 溶胶的动力学稳定性。胶粒因布朗运动而克服重力的作用, 从而保持溶胶的稳定。(2) 胶粒带电的稳定作用。静电斥力的存在使得胶粒难以互相靠近, 增加了溶胶的稳定性。(3) 溶剂化的稳定作用。因分散相粒子周围离子的溶剂化而形成具有一定弹性的溶剂化外壳, 增加了胶粒互相靠近时的机械阻力, 使溶胶难以聚沉。

可使溶胶凝聚的方法: 适量的电解质存在, 对溶胶起到稳定的作用。当电解质加入过多, 尤其是高价反离子的加入, 往往会使溶胶聚沉。原因是电解质的浓度增大时, 会压缩扩散层, 使扩散层变薄, 使反离子进入而减少荷(带)电性, 导致碰撞聚沉。所以加入过量电解质是破坏溶胶最有效的方法。

入海口形成三角洲的原因是: 因为固体都有一定的吸附能力, 沙粒因吸附带电

离子而形成胶体粒子。在江河入海口处由于水流紊乱而导致水的流速下降,利于胶体粒子凝聚而沉降,年而久之,泥沙堆积形成三角洲。

24. 表面活性剂在分子结构上有何特点?为什么表面活性剂能有洗涤、乳化和起泡作用?

答 各种表面活性剂具有共同的特点,即分子中同时存在着亲水基团和亲油基团,称为双亲分子。在洗涤织物时,如十二烷基苯磺酸钠,其亲油基团一端与油脂分子之间有较强的作用力而相结合,同样另一端的亲水基团和水分子相结合。这样通过洗涤剂分子使水分子包围了油污,降低了油污与织物之间的界面张力,再经搓洗,便可除去织物上的油污。

乳化和起泡作用可见第五版教材 3.4.3 节内容。

25. 你知道有哪些地方应用膜来为人类的生活和生产服务?

答 具有分离作用的分离膜:应用于富氧、富氮制取;海水淡化、硬水软化、电解、胶体分离、人工器官、缓释药剂等。能量转换功能膜:用于太阳能的转换。LB 膜:用于研究生物膜中的电子传递、能量传递、制仿生膜等。

26 题、27 题(略)。



1. 是非题(对的在括号内填“+”,错的填“-”)

(1) 两种分子酸 HX 溶液和 HY 溶液有同样的 pH 值,则这两种酸的浓度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)相同。 ()

(2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCN 溶液的 pH 值比相同浓度的 NaF 溶液的 pH 值要大,这表明 CN^- 的 K_b 值比 F^- 的 K_b 要大。 ()

(3) 有一由 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 组成的缓冲溶液,若溶液中 $c(\text{HAc}) > c(\text{Ac}^-)$,则该缓冲溶液抵抗外来酸的能力大于抵抗外来碱的能力。 ()

(4) PbI_2 和 CaCO_3 的溶度积均近似为 10^{-9} ,从而可知在它们的饱和溶液中,前者的 Pb^{2+} 浓度与后者的 Ca^{2+} 浓度近似相等。 ()

(5) MgCO_3 的溶度积 $K_s = 6.82 \times 10^{-6}$,这意味着所有含有固体 MgCO_3 的溶液中 $c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$,且 $c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 6.82 \times 10^{-6}$ 。 ()

答 (1) -。因为当它们的 K_a 不同时,即使 pH 值相同,其浓度也不会相同。

(2) +。因为 $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ 比 $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$ 的 pH 值

大,说明后者的 OH^- 浓度大,因此必有上述结论。

(3) -。

(4) -。 PbI_2 和 CaCO_3 的类型不同,不能这么比较。

(5) -。溶度积 $K_s = 6.82 \times 10^{-6}$,只表示达到平衡时的关系。 K_s 还与温度有关,是温度的函数。

2. 选择题(将正确答案的标号填入括号内)

(1) 往 $1 \text{ dm}^3 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ 溶液中加入一些 NaAc 晶体并使之溶解,会发生的情况是()。

- (a) HAc 的 α 值增大 (b) HAc 的 α 值减小
(c) 溶液的 pH 值增大 (d) 溶液的 pH 值减小

(2) 设氨水的浓度为 c ,若将其稀释 1 倍,则溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 为()。

- (a) $\frac{1}{2}c$ (b) $\frac{1}{2} \sqrt{K_b \cdot c}$ (c) $\sqrt{K_b \cdot c/2}$ (d) $2c$

(3) 下列各种物质的溶液浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,按它们的渗透压递减的顺序排列正确的是()。

- (a) $\text{HAc} - \text{NaCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{CaCl}_2$ (b) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{HAc} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$
(c) $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HAc} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (d) $\text{CaCl}_2 - \text{HAc} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{NaCl}$

(4) 设 AgCl 在水中,在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ 中,在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaCl}$ 中及在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 中的溶解度分别为 s_0 、 s_1 、 s_2 和 s_3 ,这些量之间的正确关系是()。

- (a) $s_0 > s_1 > s_2 > s_3$ (b) $s_0 > s_2 > s_1 > s_3$
(c) $s_0 > s_1 = s_2 > s_3$ (d) $s_0 > s_2 > s_3 > s_1$

(5) 下列固体物质在同浓度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中溶解度(以 $1 \text{ dm}^3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中能溶解该物质的物质的量计)最大的是()。

- (a) Ag_2S (b) AgBr (c) AgCl (d) AgI

答 (1)(b)、(c) (2)(c) (3)(c) (4)(b) (5)(c)

3. 填空题

在下列各系统中,各加入约 1.00 g NH_4Cl 固体并使之溶解,对所指定的性质(定性地)影响如何?并简单指出原因。

- (1) $10.0 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 溶液(pH 值) _____;
(2) $10.0 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3$ 水溶液(氨在水溶液中的溶解度) _____;
(3) 10.0 cm^3 纯水(pH 值) _____;
(4) 10.0 cm^3 带有 PbCl_2 沉淀的饱和溶液(PbCl_2 的溶解度) _____。



答 (1) 增大, 因为 NH_4Cl 酸性比 HCl 溶液的小。

(2) 减小, 因为 NH_3 的同离子效应, 即 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ 。

(3) 减小, 因为 NH_4Cl 水溶液呈酸性。

(4) 减小, 因为 Cl^- 的同离子效应。

4. 将下列水溶液按其凝固点的高低顺序排列为_____。

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

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

(3) $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

(4) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$

(5) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaCl}$

(6) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

(7) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CaCl}_2$

答 按照稀溶液的依数性定律, 溶液中含溶质的(总粒子)量越多, 凝固点下降的值越大, 凝固点越低。所以其凝固点的由高到低顺序排列为(6)(4)(5)(7)(2)(1)(3)。

5. 对极稀的同浓度溶液来说, MgSO_4 的摩尔电导率差不多是 NaCl 的摩尔电导率的两倍, 而凝固点下降却大致相同, 试解释之。

答 电解质的摩尔电导率是衡量电解质溶液的导电能力的物理量, 其值的大小与电解质溶液的浓度和离子所带电荷数有关。对极稀的同浓度溶液来说, MgSO_4 的电荷是 NaCl 的电荷两倍, 所以 MgSO_4 的摩尔电导率差不多是 NaCl 的摩尔电导率的两倍。但凝固点下降却只与溶液中质点数有关, 而与质点带电荷数无关。由于 MgSO_4 和 NaCl 都属于 1:1 型同类电解质, 所以凝固点下降大致相同。

6. 海水中盐的总浓度约为 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (以质量分数计约为 3.5%)。若均以主要组分 NaCl 计, 试估算海水开始结冰的温度和沸腾的温度, 以及在 25°C 时用反渗透法提取纯水所需的最低压力(设海水中盐的总浓度以质量摩尔浓度 m 表示时也近似表示为 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

解 查水的 $k_{\text{bp}} = 0.515$, $k_{\text{fp}} = 1.853$, $m(\text{NaCl}) = 0.60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 又因为



所以

$$m_{\text{总}} = 2 \times 0.60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

因此

$$\Delta T_{\text{bp}} = 0.515 \times 2 \times 0.60 = 0.62$$

沸点上升为

$$100 + 0.62 = 100.62^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{\text{fp}} = 1.853 \times 2 \times 0.60 = 2.22$$

凝固点下降为

$$-2.22^\circ\text{C}$$

在 25°C 时, 提取纯水的最低压力即渗透压, 根据 $\Pi = cRT$, 即 $c = m_{\text{总}} = 2 \times 0.60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 2 \times 0.60 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 则得

$$p = (2 \times 0.60 \times 10^3 \times 8.314 \times 298.15) \text{ Pa} = 2.97 \times 10^6 \text{ Pa} \approx 3 \text{ MPa}$$

7. 利用水蒸发器提高卧室的湿度。卧室温度为 25°C , 体积为 $3.0 \times 10^4 \text{ dm}^3$ 。假设开始时室内空气完全干燥, 也没有潮气从室内逸出。(假设水蒸气符合理想气体行为。)(1) 问需多少克水蒸发才能确保室内空气为水蒸气所饱和(25°C 时水蒸气压 = 3.2 kPa)?(2) 如果将 800 g 水放入蒸发器中, 室内最终的水蒸气压力是多少?(3) 如果将 400 g 水放入蒸发器中, 室内最终的水蒸气压力是多少?

解 (1) 设 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由 $pV = nRT$ 可得

$$n = pV/(RT) = [3.2 \times 10^3 \times 3.0 \times 10^4 \times 10^{-3} / (8.314 \times 298.15)] \text{ Pa} = 38.7 \text{ mol}$$

$$m = 38.7 \text{ mol} \times 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 697.7 \text{ g} \approx 700 \text{ g}$$

(2) 800 g 水 = $800 \text{ g} / 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 44.41 \text{ mol}$, 此时水是过量的。由(1)可知在温度不变时, 水的饱和蒸气压力仍是 3.2 kPa , 应有 100 g 水没蒸发。

(3) 400 g 水 = $400 \text{ g} / 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.21 \text{ mol}$, 水不过量。此时水的蒸气压为

$$p = nRT/V = [22.21 \times 8.314 \times 298.15 / (3.0 \times 10^4 \times 10^{-3})] \text{ Pa} \\ = 1834.5 \text{ Pa} = 1.8 \text{ kPa}$$

8. (1) 写出下列物质的共轭酸:

(a) CO_3^{2-} (b) HS^- (c) H_2O (d) HPO_4^{2-} (e) NH_3 (f) S^{2-}

(2) 写出下列物质的共轭碱:

(a) H_3PO_4 (b) HAc (c) HS^- (d) HNO_2 (e) HClO (f) H_2CO_3

答 (1) HCO_3^- H_2S H_3O^+ H_2PO_4^- NH_4^+ HS^-

(2) H_2PO_4^- Ac^- S^{2-} NO_2^- ClO^- HCO_3^-

9. 在某温度下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氢氰酸(HCN) 溶液的解离度为 0.007% , 试求在该温度时 HCN 的解离常数。

解 解离平衡式为



初始浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 0.1 0 0

平衡浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) $0.10(1 - 0.007\%)$ $0.10 \times 0.007\%$ $0.10 \times 0.007\%$

所以 $K_a = (7 \times 10^{-6})^2 / (9.9993 \times 10^{-2}) = 4.9 \times 10^{-10}$

10. 计算 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 次氯酸(HClO) 溶液中的 H^+ 浓度和次氯酸的解离度。

解 查附录 6 得 HClO 的 $K_a = 2.95 \times 10^{-8}$, $\text{p}K_a = 7.53$ 。设 $c(\text{H}^+) =$

$x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。解离平衡式为 $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$

初始浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 0.050 0 0

平衡浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) $0.050 - x$ x x

则 $K_a = x^2 / (0.050 - x) = 2.95 \times 10^{-8}$

因为符合 $c_0/K_a = 0.050 / (2.95 \times 10^{-8}) \geq 400$, 所以可以用近似公式计算

$$x = \sqrt{c \cdot K_a} = \sqrt{0.050 \times 2.95 \times 10^{-8}} = 3.8 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{H}^+) = x = 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

解离度 $\alpha = \frac{3.8 \times 10^{-5}}{0.050} \times 100\% = 76 \times 10^{-5} \times 100\% = 0.076\%$

11. 已知氨水溶液的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(1) 求该溶液中的 OH^- 的浓度、pH 值和氨的解离度。

(2) 在上述溶液中加入 NH_4Cl 晶体, 使其溶解后 NH_4Cl 的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求所得溶液的 OH^- 的浓度、pH 值和氨的解离度。

(3) 比较上述(1)、(2)两小题的计算结果, 说明了什么?

解 (1) 查附录 6 可知 NH_3 的 $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$, $\text{p}K_b = 4.75$ 。因为符合 $c_0/K_b = 0.20/(1.77 \times 10^{-5}) \geq 400$, 所以可以用近似公式计算, 即

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{c \cdot K_b} = \sqrt{0.2 \times 1.77 \times 10^{-5}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\lg(1.9 \times 10^{-3}) = 2.7$$

$$\text{pH} = 14 - 2.7 = 11.3$$

解离度 $\alpha_1 = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.20} \times 100\% = 0.95\%$

(2) 加入 NH_4Cl 晶体后成为缓冲溶液, 则

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})}, \text{pOH} = 4.75 - \lg \frac{0.20}{0.20} = 4.75$$

$$c(\text{OH}^-) = 1.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以 $\text{pH} = 14 - 4.75 = 9.25 \approx 9.3$

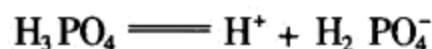
解离度 $\alpha_2 = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.20} \times 100\% = 0.009\%$

(3) 比较上述(1)、(2)的计算结果, 可见由于同离子效应的影响, 解离度减小。

12. 试计算 25°C 时 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中 H^+ 的浓度和溶液的 pH 值(提示: 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 酸溶液中, 当 $K_{a1} > 10^{-4}$ 时, 不能用稀释定律近似计算)。

解 查附录 6 可知 H_3PO_4 的 $K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.25 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$ 。因为 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$, 所以可以按忽略二、三级解离, 按一元弱酸处理。但由于其 $K_{a1} > 10^{-4}$, 故必须用精确公式计算。设 $c(\text{H}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

解离平衡式为



初始浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$$0.10 \quad 0 \quad 0$$

平衡浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$$0.10 - x \quad x \quad x$$

则

$$K_{a1} = x^2 / (0.10 - x) = 7.52 \times 10^{-3}$$

整理为

$$x^2 + 7.52 \times 10^{-3}x - 7.52 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-7.52 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(7.52 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 7.52 \times 10^{-4}}}{2}$$

合理解为

$$x = c(\text{H}^+) = 2.39 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 1.62$$

13. 根据书(教材)末附录6和附录7的数据(不进行具体计算),将下列化合物的 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液按 pH 值增大的顺序排列之。

(1)HAc (2)NaAc (3) H_2SO_4 (4) NH_3 (5) NH_4Cl (6) NH_4Ac

答 顺序为(3) H_2SO_4 (1) HAc (5) NH_4Cl (6) NH_4Ac (2) NaAc (4) NH_3

pH 值 1 2.88 5.12 7 8.9 11.2

14. 取 50.0 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 某一元弱酸溶液,与 20.0 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液混合,将混合溶液稀释至 100 cm^3 ,测得此溶液的 pH 值为 5.25。求此一元弱酸的解离常数。

解 酸与碱发生中和反应,这里酸是过量的。在 20.0 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液中: OH^- 的物质的量是 $20 \times 10^{-3} \times 0.1 = 0.002 \text{ mol}$,消耗的酸的物质的量是 0.002 mol ,生成的弱酸盐的物质的量是 0.002 mol ,剩余的酸的物质的量是 $0.0050 - 0.002 = 0.003 \text{ mol}$ 。

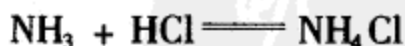
当将混合溶液稀释至 100 cm^3 时,其相应浓度为: $c_{\text{酸}} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{\text{碱}} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

按缓冲溶液体系进行计算 $c(\text{H}^+) = K_a c_{\text{酸}} / c_{\text{碱}}$,则 $K_a = c(\text{H}^+) c_{\text{碱}} / c_{\text{酸}}$,当 pH = 5.25 时, $c(\text{H}^+) = 5.62 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,所以

$$K_a = 5.62 \times 10^{-6} \times 0.02 / 0.03 = 3.75 \times 10^{-6}$$

15. 在烧杯中盛放 20.00 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨的水溶液,逐步加入 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液。试计算:(1)当加入 10.00 cm^3 HCl 后,混合液的 pH 值;(2)当加入 20.00 cm^3 HCl 后,混合液的 pH 值;(3)当加入 30.00 cm^3 HCl 后,混合液的 pH 值。

解 (1)查附录6可知 NH_3 的 $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$, $\text{p}K_b = 4.75$,因为



但 NH_3 是过量的,所以形成了一个缓冲体系,加入的 HCl 的物质的量为 $0.100 \times 10^{-3} \times 10 = 0.001 \text{ mol}$,生成了 0.001 mol NH_4Cl ,也消耗了 0.001 mol NH_3 。剩余 $\text{NH}_3 = 0.002 - 0.001 = 0.001 \text{ mol}$ 。因为总体积为 30 cm^3 ,所以

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_4^+) = 0.001 / (30 \times 10^{-3}) = 0.0333 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})}$$

$$\text{pOH} = 4.75 - \lg(0.0333/0.033) = 4.75$$

$$\text{pH} = 14 - 4.75 = 9.25$$

(2) 因为是等积混合, 浓度将减半, 完全反应后生成 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Cl 溶液。按照质子理论有反应为 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$, NH_4^+ 作为离子酸, 其

$$K_a = K_w/K_b = 1.00 \times 10^{-14}/(1.77 \times 10^{-5}) = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c \cdot K_a} = \sqrt{0.05 \times 5.56 \times 10^{-10}} = 5.32 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg(5.32 \times 10^{-6}) = 5.27$$

(3) 当加入 $30.00 \text{ cm}^3 \text{HCl}$ 后, 混合液中 HCl 是过量的, 此时 HCl 的剩余量为 $0.003 - 0.002 = 0.001 \text{ mol}$, 而总体积为 50 cm^3 , 即

$$c(\text{HCl}) = c(\text{H}^+) = 0.001 \times 1000/50 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以

$$\text{pH} = -\lg(2.0 \times 10^{-2}) = 1.70$$

16. 现有 1.0 dm^3 由 HF 和 F^- 组成的缓冲溶液。试计算:

(1) 当缓冲溶液中含有 0.10 mol HF 和 0.30 mol NaF 时, 其 pH 值等于多少?

(2) 往(1)缓冲溶液中加入 0.40 g NaOH(s) , 并使其完全溶解(设溶解后溶液的总容积仍为 1.0 dm^3), 问该溶液的 pH 值等于多少?

(3) 当缓冲溶液的 $\text{pH} = 3.15$ 时, $c^{\text{eq}}(\text{HF})$ 与 $c^{\text{eq}}(\text{F}^-)$ 的比值为多少?

解 (1) 查附录 6 知 $K_a(\text{HF}) = 3.53 \times 10^{-4}$, $\text{p}K_a = 3.45$, 则

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(c_{\text{酸}}/c_{\text{碱}}) = 3.45 - \lg(0.1/0.3) = 3.45 + 0.477 = 3.9$$

(2) 因为中和反应发生, $0.4 \text{ g NaOH} = 0.01 \text{ mol} = c(\text{OH}^-) =$ 消耗的 H^+ 。

	HF	\rightleftharpoons	H^+	$+$	F^-
初始 /mol	0.1		0		0.3
平衡 /mol	$0.1 - 0.01$		0.01		$0.3 + 0.01$

$$\text{pH} = 3.45 - \lg(0.09/0.31) = 3.99 \approx 4.0$$

(3) $\lg(c_{\text{酸}}/c_{\text{碱}}) = \text{p}K_a - \text{pH} = 3.45 - 3.15 = 0.3$

$$c_{\text{酸}}/c_{\text{碱}} = c^{\text{eq}}(\text{HF})/c^{\text{eq}}(\text{F}^-) = 2.0$$

17. 现有 125 cm^3 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaAc}$ 溶液, 欲配制 250 cm^3 、 pH 为 5.0 的缓冲溶液, 需加入 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ 溶液多少立方厘米?

解 查附录 6 可知 HAc 的 $K_a = 1.77 \times 10^{-5}$, $\text{p}K_a = 4.75$ 。因为总体积 $V_{\text{总}} = 250 \text{ cm}^3$, 所以 $c(\text{NaAc}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg[c(\text{HAc})/c(\text{NaAc})]$$

$$5.0 = 4.75 - \lg[c(\text{HAc})/0.5]$$

$$c(\text{HAc}) = 0.2812 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

根据

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

设 $c_1 = 6.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $V_1 = ?$, $c_2 = 0.2812 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $V_2 = 250 \text{ cm}^3$, 则

$$V_1 = c_2 V_2 / c_1 = 0.2812 \times 250 / 6 = 11.17 \approx 12 \text{ cm}^3$$

即需用 125 cm^3 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaAc 溶液和 12 cm^3 、 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 溶液加水稀释至 250 cm^3 。

18. 判断下列反应进行的方向, 并简单说明。(设各物质的浓度均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)



答 (1) 依据反应, 并查附录 8 得如下数据。



$$K_i \quad 4.78 \times 10^{-14} \quad 3.48 \times 10^{-10}$$

$$K_f \quad 2.09 \times 10^{13} \quad 2.87 \times 10^9$$

可见 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定性大于 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定性, 所以反应向左进行。

(2) 依据反应, 查附录 9 得如下数据。

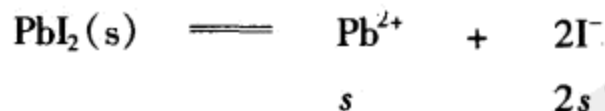


$$K_s \quad 1.46 \times 10^{-13} \quad 9.04 \times 10^{-29}$$

可见 PbS 的溶解性远小于 PbCO_3 的溶解性, 所以反应向右进行。

19. 根据 PbI_2 的溶度积, 计算 (25°C 时): (1) PbI_2 在水中的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); (2) PbI_2 饱和溶液中的 Pb^{2+} 和 I^- 的浓度; (3) PbI_2 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 饱和溶液中的 Pb^{2+} 的浓度; (4) PbI_2 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

解 (1) 查附录 9 可知 PbI_2 的 $K_s = 8.49 \times 10^{-9}$, 设溶解度为 $s \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则在平衡时



所以

$$K_s = 8.49 \times 10^{-9} = (2s)^2 s$$

$$s = \sqrt[3]{K_s/4} = \sqrt[3]{8.49 \times 10^{-9}/4} = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) 根据 (1) 的计算 $c(\text{Pb}^{2+}) = s = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{I}^-) = 2s = 2.58 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(3) 因为 KI 是强电解质, 解离出的 $c(\text{I}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 设平衡时 $c(\text{Pb}^{2+}) = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则

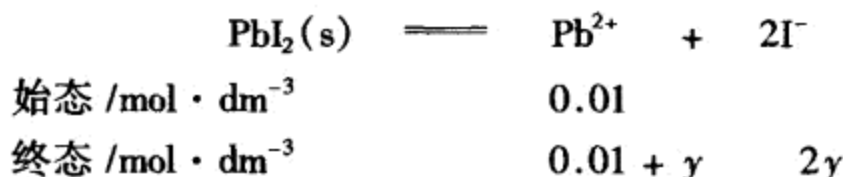


始态 /mol · dm ⁻³		0.01
终态 /mol · dm ⁻³	x	$2x + 0.01$

故 $K_s = 8.49 \times 10^{-9} = x(2x + 0.01)^2$

将 $2x$ 忽略不计, 则有 $8.49 \times 10^{-9} = 0.01^2 x$, 故 $x = 8.49 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(4) 因为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 是强电解质, 解离出的 $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 设平衡时 $c(\text{Pb}^{2+}) = y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则



则 $K_s = 8.49 \times 10^{-9} = 4y^2(y + 0.01)$

约有 $K_s = 8.49 \times 10^{-9} = 0.01 \times 4y^2$

由此可解得 $y = 4.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

20. 应用标准热力学数据计算 298.15 K 时 AgCl 的溶度积常数。

解 依据离子反应式, 查附录 3 得如下数据。

	$\text{AgCl}(\text{s})$	\rightleftharpoons	Ag^+	$+$	Cl^-
$\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-109.789		77.107		-131.26

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-131.26 + 77.107 + 109.789) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 55.636 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus/(RT) = -55620/(8.314 \times 298.15) = -22.445$$

$$K^\ominus = K_s = 1.788 \times 10^{-10}$$

21. 将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 NaCl 溶液混合, 设混合液中 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 问: (1) 当混合液中 Cl^- 的浓度等于 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 是否有沉淀生成? (2) 当混合液中 Cl^- 的浓度多大时, 开始生成沉淀? (3) 当混合液中 Cl^- 的浓度等于 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 残留于溶液中 Pb^{2+} 的浓度为多少?

解 (1) 因为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3 + \text{PbCl}_2 \downarrow$



已知 $c[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = c(\text{Pb}^{2+}) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$c(\text{Cl}^-) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, K_s(\text{PbCl}_2) = 1.17 \times 10^{-5}$$

则 $Q = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{Cl}^-) = 0.20 \times (5.0 \times 10^{-4})^2 = 5.0 \times 10^{-8}$

因为 $Q < K_s(\text{PbCl}_2)$, 所以无沉淀生成。

(2) 根据溶度积规则

$$c(\text{Pb}^{2+})c^2(\text{Cl}^-) = K_s c(\text{PbCl}_2), c^2(\text{Cl}^-) = K_s(\text{PbCl}_2)/c(\text{Pb}^{2+})$$

$$c^2(\text{Cl}^-) = 1.17 \times 10^{-5} / 0.20, c(\text{Cl}^-) = 7.65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即当 $c(\text{Cl}^-) \geq 7.65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,有沉淀析出。

(3) 当留于溶解中的 Pb^{2+} 的浓度为

$$\begin{aligned} c(\text{Pb}^{2+}) &= K_s(\text{PbCl}_2) / c^2(\text{Cl}^-) = [1.17 \times 10^{-5} / (6.0 \times 10^{-2})^2] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 3.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

22. 若加入 F^- 来净化水,使 F^- 在水中的质量分数为 $1.0 \times 10^{-4} \%$ 。问往含 Ca^{2+} 浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水中按上述情况加入 F^- 时,是否会产生沉淀?

解 查附录 9 可知 $K_s(\text{CaF}_2) = 1.46 \times 10^{-10}$ 。因为在 1 kg 水中含有的 F^- 的质量为 $1000 \times 1.0 \times 10^{-4} \% = 1.0 \times 10^{-3} \text{ g}$,且 F 的摩尔质量 $M(\text{F}) = 19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以

$$c(\text{F}^-) = 1.0 \times 10^{-3} / 19 = 5.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$Q = c(\text{Ca}^{2+})c^2(\text{F}^-) = 2.0 \times 10^{-4} \times (5.3 \times 10^{-5})^2 = 5.6 \times 10^{-13}$$

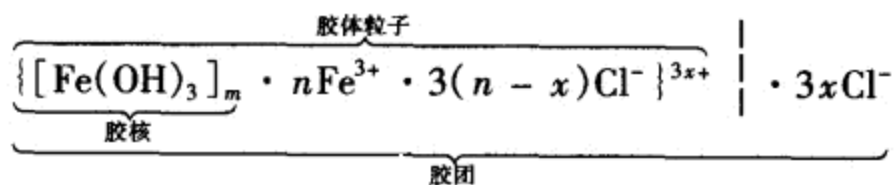
因为 $Q < K_s(\text{CaF}_2)$,所以无沉淀生成。

23. 胶体粒子为什么会带电? $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶粒带有何种电荷?比较浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液: NaCl 、 Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 ,对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶聚沉能力的大小次序。

解 胶体粒子带电是因为它们的表面具有选择性的吸附能力。假如是由 FeCl_3 水解制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,已知稳定剂为 FeCl_3 。水解反应为



FeCl_3 为稳定剂时,固体表面吸附的是 Fe^{3+} ,而 Cl^- 是反离子,胶团结构为



由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶粒子带正电性, NaCl 、 Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 溶液中产生聚沉作用的是相应的阴离子,按其所带电荷的多少,聚沉能力的大小顺序为: Na_3PO_4 的聚沉能力 $>$ Na_2SO_4 的聚沉能力 $>$ NaCl 的聚沉能力。

24. (题略)

25. 工业废水的排放标准规定: Cd^{2+} 的浓度降到 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下即可排放。若用加消石灰中和沉淀法除去 Cd^{2+} ,按理论上计算,废水溶液中的 pH 值至少应为多少?

解 查附录 9 知 $K_s[\text{Cd}(\text{OH})_2] = 5.27 \times 10^{-15}$ 。因为 Cd 的摩尔质量为 $M(\text{Cd}) = 112.41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以

$0.10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.10 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} / 112.41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.90 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
用消石灰中和时有反应式 $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$, 则

$$K_s[\text{Cd}(\text{OH})_2] = c(\text{Cd}^{2+})c^2(\text{OH}^-) = 5.27 \times 10^{-15}$$

$$c^2(\text{OH}^-) = 5.27 \times 10^{-15} / c(\text{Cd}^{2+}) = 5.27 \times 10^{-15} / (8.90 \times 10^{-7})$$

$$c(\text{OH}^-) = 7.68 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.11, \text{pH} = 14 - 4.11 = 9.89$$

pH 值至少应为 9.9。

26 题(略)



一、单项选择题

1. 秋天的早晨出现的露水是因为 ()。
A. 气温降低使气 - 液两相达到了平衡
B. 水蒸气全部转化为液体
C. 空气中水蒸气的压强增大
D. 空气的压强降低
2. 已知土壤胶粒带负电荷, 下列物质中对其凝结作用最强的是 ()。
A. MgSO_4
B. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
C. AlCl_3
D. Na_2SO_4
3. 已知人体在 37°C 时, 血液的渗透压为 776 kPa , 则应给人体静脉注射的葡萄糖(摩尔质量为 $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的浓度为 ()。
A. $58.0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
B. $5.80 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
C. $54.2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
D. $5.42 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
4. 均匀的牛奶是胶体悬浮液, 其中沉淀脂肪和蛋白质可采用的方法是 ()。
A. 加入一些酒精
B. 过滤
C. 将牛奶静止沉淀
D. 加入酸
5. 下列现象中可用凝固点下降原理解释的是 ()。
A. 植物具有耐旱性
B. 植物具有耐寒性
C. 淡水鱼不能在海水中生存
D. 植物在盐碱地上不易生长
6. AgCl 在下列哪种溶液中的溶解度最小 ()。
A. 纯水
B. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 MgCl_2 溶液
C. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液
D. $0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液
7. 若有 A^{2+} 和 B^- 两种离子可以形成相应的难溶盐, 则产生沉淀的条件是 ()。



A. $c(A^{2+}) \cdot c^2(B^-) > K_s$

B. $c(A^{2+}) \cdot c^2(B^-) < K_s$

C. $c(A^{2+}) \cdot c(B^-) > K_s$

D. $c(A^{2+}) \cdot c(B^-) < K_s$

8. 向 NaHCO_3 溶液中加入适量的 Na_2CO_3 , 则()。

A. 溶液的 pH 值减小

B. 溶液的 pH 值不变

C. HCO_3^- 的解离度减小

D. HCO_3^- 的解离度增大

9. 糖水的凝固点为()。

A. 0°C

B. 高于 0°C

C. 低于 0°C

D. 无法判断

10. 有三种非电解质稀溶液(它们的蒸气压曲线如图 3-2 所示), 它们的浓度大小是 $A < B < C$, 则它们的蒸气压曲线为(); 若它们的沸点上升顺序为 $C > B > A$, 则它们的蒸气压曲线图为()。

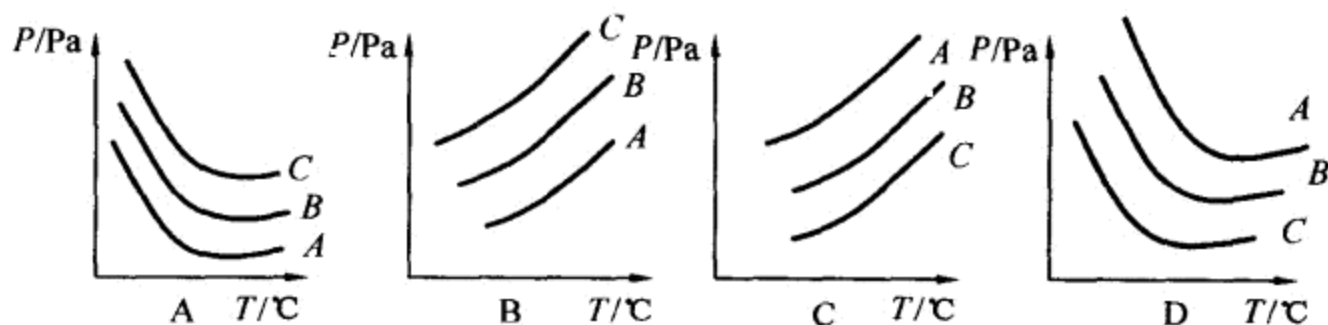


图 3-2

二、填空题

1. 溶液沸点上升的根本原因是_____。

2. 如果把海水鱼放在淡水中, 由于产生_____现象鱼就会死亡, 其原因是鱼细胞的渗透压_____淡水渗透压。

3. 电解质对溶胶的聚沉效率可用聚沉值来表示。聚沉值越小, 聚沉效率越_____。

4. 已知 25°C 时 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的 $K_s^\ominus = 7.0 \times 10^{-31}$ 。欲使含铬废水中 Cr^{3+} 的含量小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则将该废水的 pH 值调到_____时方可。

5. 在 BaSO_4 和 AgCl 的饱和溶液中加入 KNO_3 , 则其 BaSO_4 的溶解度会_____, AgCl 的溶解度会_____, 这种现象称为_____。

三、判断题(对的打“√”,错的打“×”)

1. 某化学反应的反应速率常数单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 则该反应的级数是零。 ()
2. 已知反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) = 2\text{C}(\text{g})$ 的 $\Delta H > 0$, 升高温度使 $v_{\text{正}}$ 增大, $v_{\text{逆}}$ 减小, 将导致平衡向右移动。 ()
3. 某可逆反应 $\text{A}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{aq}) + \text{C}(\text{aq})$ 在某温度时的 $K^{\ominus} = 1.0$ 。若 A 物质初始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B、C 物质的浓度为零, 则平衡时 B 的浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 ()
4. 在 $\text{HAc} - \text{Ac}^{-}$ 共轭酸碱对中 HAc 是弱酸, Ac^{-} 是强碱。 ()
5. 体积相等的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲酸溶液的 pH 值为 4.30, 则甲酸的解离度为 0.5%。 ()

四、简答题

1. 把一块 0°C 的冰放入 0°C 的水中和把它放入 0°C 的盐水中现象相同吗, 为什么?
2. 在缓冲溶液中, 如何根据所需的 pH 值范围选取缓冲对?



同步训练题答案

TONG BU XUN LIAN TI DA AN

一、单项选择题

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

二、填空题

1. 溶液的蒸气压下降 2. 溶血 大于 3. 大 4. 4.95
5. 升高 升高 盐效应

三、判断题

1. √ 2. × 3. × 4. √ 5. √

四、简答题

1. 答 不相同。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰与 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水的蒸气压是相同的,因此把 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰放入 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水中两相可达到平衡状态,即二者可共存。但 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的盐水的蒸气压比 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰的蒸气压要小(根据溶液的依数性定律、蒸气压下降原理),因此冰会融化于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的盐水中。

2. 答 根据 $\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{c_{\text{碱}}}{c_{\text{酸}}}$ 可知,缓冲溶液的 pH 与所选的弱酸的 K_a 值及共轭酸碱对的浓度之比有关。当所选的弱酸(或弱碱)与其共轭碱的浓度之比为 $1:1$ 时, $\text{pH} = \text{pK}_a = -\lg K_a$, 因此可根据弱酸(或弱碱)的解离平衡常数与 pH 的关系来选取缓冲对。pH 值与 pK_a 的值越接近越好,也可通过调节弱酸(或弱碱)的浓度之比来调整其 pH 值,但调整的幅度有限,而且这种调节会直接影响缓冲溶液的缓冲能力。

第4章 电化学与金属腐蚀



4.1 主要内容

4.1.1 重要的基本概念

电极与电极反应;氧化还原电对;原电池与电池反应;浓差电池;电极电势与标准电极电势;电极电势的产生;电池的标准电动势与氧化还原反应的热力学函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 关系;电池与电解池;理论分解电压与实际分解电压;超电势;析氢腐蚀和吸氧腐蚀。

4.1.2 主要基本定律

能斯特方程。

4.1.3 主要计算公式

1. 浓度对电极电势的影响。在 $T = 298.15 \text{ K}$ 时

$$E = E^\ominus - \frac{0.05917}{n} \lg \frac{[c(\text{G})/c^\ominus]^g [c(\text{D})/c^\ominus]^d}{[c(\text{A})/c^\ominus]^a [c(\text{B})/c^\ominus]^b}$$

2. 电动势

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} \text{ 或 } E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus$$

3. 标准电动势与标准平衡常数的关系

$$\lg K^\ominus = nE^\ominus / 0.05917$$

4. 原电池的热力学

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

4.2 基本要求

4.2.1 熟练掌握

学习时应熟练掌握以下内容:

1. 原电池的组成及图式表示, 电极反应, 电池反应;
2. 利用标准电极电势和能斯特方程计算电极电势和电池电动势;
3. 原电池的电动势 E 与电池反应 $\Delta_r G_m$ 的关系及计算;
4. 原电池的标准电动势 E^\ominus 与标准平衡常数 K^\ominus 的关系及计算;
5. 电动势与电极电势在化学上的应用; 包括氧化剂、还原剂相对强弱的比较; 氧化还原反应方向的判断; 氧化还原反应进行程度的衡量。

4.2.2 正确理解

要正确理解: 原电池与电解池的区别, 电极极性(正、负; 阴、阳)的判断; 电解过程中产物的析出顺序。

4.2.3 一般了解

化学电源, 金属防腐, 超电势的计算等内容, 只作一般了解即可。

书后思考题解答

1. 什么是氧化还原反应的半反应式? 原电池的电极反应与氧化还原反应半反应式的对应关系如何?

答 对于自发进行的电池反应, 都可以分为两个部分。对应于两个电极反应, 一个表示氧化剂, 发生还原反应; 一个表示还原剂, 发生氧化反应。对其中任何一部分都称为原电池的半反应。例如自发进行的电池反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$, 对应于两个电极反应: 负极 $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$; 正极 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ 。

2. 如何用图式表示原电池?

答 以 $\text{Cu} - \text{Zn}$ 原电池为例, 可表示为



3. 什么叫做标准电极电势?标准电极电势的正、负号是如何确定的?

答 处于标准状态下的电极电势叫做标准电极电势。标准电极电势的正、负号是以氢标准电极为基准,与待测电极组成原电池,通过标准电动势计算而来的。

4. 怎样利用电极电势来决定电池的正、负极,并计算电池的电动势?

答 比较组成电池的两个电极的电势大小:代数值较小的为负极,代数值较大的为正极。电池电动势 $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$ 。

5. 原电池的电动势与离子浓度的关系如何?电极电势与离子浓度的关系如何?

答 符合能斯特方程式:

(1) 对于电池反应 $aA(aq) + bB(aq) \rightleftharpoons gG(aq) + dD(aq)$, 在 289.15 K 时的电动势为

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05917}{n} \lg \frac{[c(G)/c^{\ominus}]^g [c(D)/c^{\ominus}]^d}{[c(A)/c^{\ominus}]^a [c(B)/c^{\ominus}]^b}$$

(2) 对于氧化还原半反应 $a(\text{氧化态}) + ne^- \rightleftharpoons b(\text{还原态})$, 在 289.15 K 时的电极电势为

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.05917}{n} \lg \frac{[c(\text{氧化态})/c^{\ominus}]^a}{[c(\text{还原态})/c^{\ominus}]^b}$$

6. 怎样理解介质的酸性增强, KMnO_4 的电极电势代数值增大、氧化性增强?

答 我们可以对电极反应: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, 应用能斯特方程式

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.05917}{5} \lg \frac{[c(\text{MnO}_4^-)/c^{\ominus}] c^8(\text{H}^+)}{[c(\text{Mn}^{2+})/c^{\ominus}]}$$

可见, $c^8(\text{H}^+)$ 出现在分子项中, 且方次较高, 所以当酸性增强时, $c^8(\text{H}^+)$ 增大, φ 值增大, 氧化性增强。

7. 同一种金属及其盐溶液能否组成原电池?试举出两种不同情况的例子。

答 同一种金属及其盐溶液能组成原电池。例如:

$(-)\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(c_1) || \text{Cu}^{2+}(c_2) | \text{Cu}(+) \quad c_2 > c_1$

$(-)\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{3+}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

$|| \text{Fe}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{3+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Pt}(+)$

8. 查阅标准电极电势时,除了需要注意物质的价态(氧化值)以外,为什么还需要注意物质具体存在的形式以及介质的条件?

答 因为即使是同一物质,其价态不同,则电极电势值不同。物质的存在形式确定了应该查酸表还是查碱表,介质对电极电势值的影响是不可忽略的。

9. 判断氧化还原反应进行方向的原则是什么?

答 电极电势代数值较大的氧化态物质与电极电势代数值较小的还原态物质发生的氧化还原反应能自发进行。即 $\varphi_{(+)} > \varphi_{(-)}$, 相当于 $\Delta_r G_m < 0$ 。

10. 试从电极电势[如 $\varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ 、 $\varphi(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$ 及 $\varphi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$],说明为什么常在 SnCl_2 溶液中加入少量纯锡粒以防止 Sn^{2+} 被空气(O_2)氧化。

答 查附录 10 可知: $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1375 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.151 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ 。因为

$$E_1^\ominus = \varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 1.229 \text{ V} - (-0.1375 \text{ V}) = 1.3665 \text{ V}$$

$$E_2^\ominus = \varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 1.229 - 0.151 = 1.078 \text{ V}$$

所以

$$E_1^\ominus > E_2^\ominus$$

电极电势差大的反应 $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ 首先进行。可以防止 Sn^{2+} 被空气(O_2) 氧化。

11. 判断氧化还原反应进行程度的原则是什么? 与 E 有关还是只与 E^\ominus 有关?

答 氧化还原反应达到平衡时进行的程度可以由标准平衡常数 K^\ominus 的大小反映出来。在 298.15 K 时, 根据 $\lg K^\ominus = nE^\ominus / 0.05917$, 只要知道由该氧化还原反应组成的原电池的标准电动势, 就可计算标准平衡常数 K^\ominus 。所以只与 E^\ominus 有关。

12. 氢气氧化成水的反应, 显然是热力学上的自发反应, 是否可能借助原电池装置, 使得这一反应可逆地进行, 为什么?

答 肯定是可以的。因为从理论上讲, 任何一个自发氧化还原反应都可以设计成原电池。如用 30% ~ 50% 的 KOH 为电解液, 氢气为燃料, 氧气为氧化剂, 就可以得到氢氧燃料电池。

其图式为 $(-)\text{C} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{KOH}(\text{aq}) | \text{O}_2(\text{g}) | \text{C}(+)$

电极反应为: 负极 $2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$

正极 $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{aq})$

电池反应为: $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 但必须用催化剂。

13. 由标准锌电极和标准铜电极组成原电池:

$(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{CuSO}_4(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Cu}(+)$

(1) 改变下列条件对原电池的电动势有何影响?

(a) 增加 ZnSO_4 溶液的浓度; (b) 在 ZnSO_4 溶液中加入过量的 NaOH; (c) 增加铜片的电极表面积; (d) 在 CuSO_4 溶液中加入 H_2S 。

(2) 当铜锌原电池工作半小时以后, 原电池的电动势是否会发生变化, 为什么?

答 (1)(a) 电动势下降; (b) 电动势上升; (c) 电动势上升; (d) 电动势下降。

(2) 会变化, 电动势会降低。因为随着反应的进行 Cu^{2+} 浓度减小, Zn^{2+} 浓度加大, 这样根据能斯特方程计算电动势 E 必然要下降。

电池反应为 $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

电动势的能斯特方程为

$$E = E^\ominus - (0.05917/n) \lg [c(\text{ZnSO}_4)/c(\text{CuSO}_4)]$$

14. 试分别写出锌银电池和氢镍蓄电池在放电时的两极反应。

答 (1) 锌银电池 $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{Ag}_2\text{O}(+)$

负极 $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$

正极 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

电池总反应为 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$

(2) 氢镍蓄电池 $(-)\text{Ti} - \text{Ni}|\text{H}_2(\text{p})|\text{KOH}(\text{c})|\text{NiO}(\text{OH})|\text{C}(+)$

负极 $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$

正极 $2\text{NiO}(\text{OH})(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

电池总反应为 $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NiO}(\text{OH})(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$

15. 燃料电池的组成有何特点? 写出氢-氧燃料电池的两极反应及电池总反应。

答 特点: 燃料电池是通过电池的形式将燃料直接氧化而发电的一种化学电源。工作时不断从外界输入氧化剂或还原剂, 同时将电极反应产物不断排出电池。

氢氧燃料电池 $(-)\text{C}|\text{H}_2|\text{KOH}(\text{aq})|\text{O}_2|\text{C}(+)$ 的两极反应及电池总反应为

负极 $2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$

正极 $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{aq})$

电池总反应为 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

16. 原电池和电解池在结构和原理上各有何特点? 各举一例说明(从电极名称、电极反应、电子流动方向等方面进行比较)。

答 如图 4-1 所示, 上半部分为 Cu-Zn 原电池; 下半部分为精炼铜的电解池。原电池是由自发的氧化还原反应设计的, 可以把化学能转变为电能; 电解则是在外电源作用下被迫进行的氧化还原过程, 是将电能转变为化学能。电解池和电源负极相连的电极称为负极, 和电源正极相连的电极称为正极。因为电源的负极电压低, 电解池的负极与电源负极相连时, 电子经导线流入电解池的负极, 供给电子。于此相对应电源的正极电压高, 和电解池正极相连时就从那一极抽走电子, 供给正电, 是正极。

当电源和电解池两极相连时, 在电场作用下, 阳离子向负极迁移, 同时阴离子向正极迁移。根据离子的迁移方向又可把电解池的两极称为阴、阳极: 阴极发生还原反应, 是阳离子迁向的极; 阳极发生氧化反应, 是阴离子迁向的极。习惯上原电池的电极常称为正、负极, 电解池的电极常称为阴、阳极。

Cu-Zn 原电池的正极, 发生铜离子析出反应, 即 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, 又为阳离子迁向的极。即原电池的正极为阴极。

Cu-Zn 原电池的负极, 发生金属锌溶解反应, 即 $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$, 又为阴离

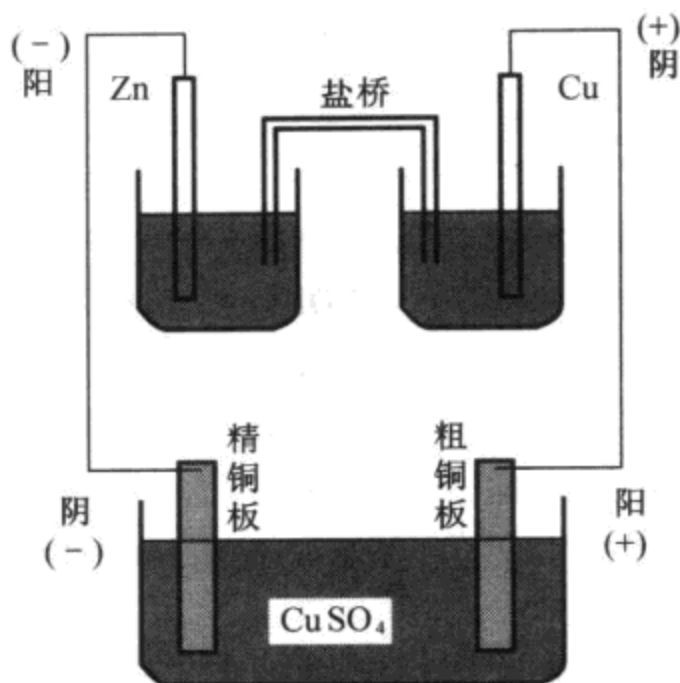


图 4-1 Cu-Zn 原电池和精炼铜的电解池

子迁向的极。即原电池的负极为阳极。

电解池的正极是粗铜板。金属铜的电子被原电池的正极抽走,发生铜的氧化反应成为铜的正离子,进入溶液中引起溶液中阴离子向正极移动。所以电解池的正极为阳极。而精铜板是阴极, Cu^{2+} 在其上获得电子析出更纯的金属铜。

17. 实际分解电压为什么高于理论分解电压? 简单说明超电压或超电势的概念。

答 因为在电解过程中产生的电极产物,实际上构成了原电池,而原电池产生的电动势方向与外加电解电压相反。理论分解电压值就等于原电池产生的电动势值。但由于超电势的存在,从而造成了实际分解电压高于理论分解电压。电解时的实际电压与理论分解电压之差称为超电压。超电势是:有显著大小的电流通过电极的电势与没有电流通过时的电势之差。

18. H^+ / H_2 电对的电极电势代数值往往比 $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ 电对的或 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ 电对的要大,但为什么电解锌盐或亚铁盐时在阴极常得到金属锌或金属铁。

答 原因是 H_2 在电极上的超电势值特别大(可相差 1 V),使原有的析出顺序发生了改变。

19. 用电解法精炼铜,以硫酸铜为电解液,粗铜为阳极,精铜在阴极上析出。试说明通过此电解法可以除去粗铜中的 Ag、Au、Pb、Ni、Fe、Zn 等杂质的原理。

答 在电解过程中,作为阳极的粗铜要被溶解成为 Cu^{2+} 进入溶液,然后 Cu^{2+} 在阴极上析出精铜。在按照金属离子在阴极上的析出顺序,铜要比 Pb、Ni、Fe、Zn 先

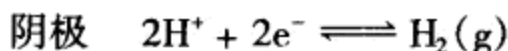
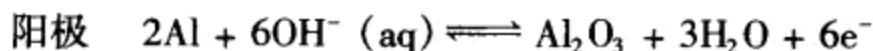
析出, 因为 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 值大于 $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 、 $\varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$ 、 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ 、 $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ 值。而 Ag、Au 的含量很小, 根据能斯特公式知, 其实际电极电势值不会比铜的大。所以此电解法可以除去粗铜中的 Ag、Au、Pb、Ni、Fe、Zn 等杂质。

20. 电镀锌和铝的阳极氧化在原理上有何差别? 写出它们的电极反应。

答 电镀锌是以金属锌作为阳极材料, 被镀件作为阴极, Zn^{2+} 在阴极析出。电极反应为: 阴极 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$, 阳极 $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。

铝的阳极氧化过程是以铝工件作为阳极材料, 使之氧化而得到氧化膜。

铝的阳极氧化电极反应为



21. 根据电极极化原理, 讨论原电池中是否也存在电极极化现象? 其结果对原电池输出的电压有何影响?

答 就单个电极来说, 阴极极化的结果是使电极电势变得更负; 阳极极化的结果是使电极电势变得更正。

当两个电极组成电解池时, 由于电解池的阳极是正极, 阴极是负极(对电解池极性是同一的), 阳极电势的数值大于阴极电势的数值, 所以在电极电势对电流密度的图中, 阳极极化曲线位于阴极极化曲线的上方, 如图 4-2(a) 所示。随着电流密度的增加, 电解池端电压增大, 也就是说, 在电解时电流密度若增加, 则消耗的能量也增多。

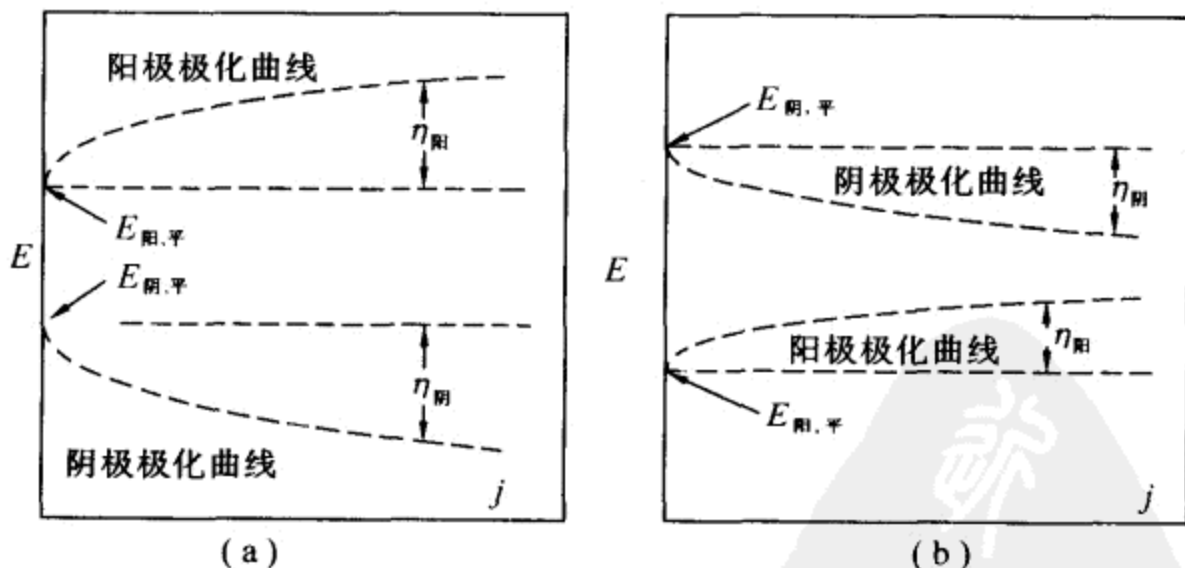


图 4-2 极化曲线示意图

在原电池中恰恰相反。原电池的阳极是负极, 阴极是正极, 阳极电势的数值比

阴极的小,因而在电极电势对电流密度的图中,阳极极化曲线位于阴极极化曲线的下方,如图4-2(b)所示。所以原电池端点的电势差随着电流密度的增大而减小,即随着电池放电电流密度的增大,原电池做出的电功减小。



1. 是非题(对的在括号内填“+”,错的填“-”)

(1) 取两根铜棒,将一根插入盛有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 溶液的烧杯中,另一根插入盛有 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 溶液的烧杯中,并用盐桥将两只烧杯中的溶液连接起来,可以组成一个浓差电池。 ()

(2) 金属铁可以置换 Cu^{2+} ,因此三氯化铁不能与金属铜反应。 ()

(3) 电动势 E (或电极电势 φ) 的数值与反应式(或半反应式)的写法无关,而标准平衡常数 K^\ominus 的数值随反应式的写法(即化学计量数不同)而变。 ()

(4) 钢铁在大气中的中性或弱酸性水膜中主要发生吸氧腐蚀,只有在酸性较强的水膜中才主要发生析氢腐蚀。 ()

(5) 有下列原电池



若往 CdSO_4 溶液中加入少量 Na_2S 溶液,或往 CuSO_4 溶液中加入少量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体,都会使原电池的电动势变小。 ()

答 (1) + (2) - (3) + (4) + (5) -

2. 选择题(将所有正确答案的标号填入括号内)

(1) 在标准条件下,下列反应均向正向进行:



它们中间最强的氧化剂和最强的还原剂是()。

(a) Sn^{2+} 和 Fe^{3+} (b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Sn^{2+} (c) Cr^{3+} 和 Sn^{4+} (d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Fe^{3+}

(2) 有一个原电池由两个氢电极组成,其中一个为标准氢电极,为了得到最大的电动势,另一个电极浸入酸性溶液[设 $p(\text{H}_2) = 101.325 \text{ kPa}$] 应为()。

(a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ (b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaAc}$

(c) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ (d) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$

(3) 在电池反应 $\text{Ni}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{Cu}(\text{s})$ 中,当该原

电池的电动势为零时, Cu^{2+} 的浓度为()。

- (a) $5.05 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (b) $5.71 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(c) $7.01 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (d) $7.56 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(4) 电镀工艺是将欲镀零件作为电解池的_____; 阳极氧化是将需处理的部件作为电解池的()。

- (a) 阴极 (b) 阳极 (c) 任意一个极

答 (1)(b)。

(2)(b)。因为 $E = \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus} = 0 - 0.059 2 \lg \{c(\text{H}^+)/c(\text{H}_2)\}$, H^+ 的浓度越小, E 值越大。

(3)(b)。因为 $E = E^{\ominus} + \frac{0.059 17}{2} \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+})}$

其中 $E = 0$, $E^{\ominus} = \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus} = [0.341 9 - (-0.257)] \text{ V} = 0.598 9 \text{ V}$, $c(\text{Ni}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 所以 $0.029 6 \lg c(\text{Cu}^{2+}) = -0.598 9$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 5.88 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(4)(a)(b)。

3. 填空题

(1) 有一种含 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的溶液, 要使 I^- 被氧化而 Cl^- 、 Br^- 不被氧化, 则在以下常用的氧化剂: (a) KMnO_4 酸性溶液, (b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸性溶液, (c) 氯水和 (d) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中应选_____为最适宜。

(2) 有下列原电池

$(-)\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{3+}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

$|| \text{Fe}^{2+}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{3+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})|\text{Pt}(+)$

该原电池的负极反应为 _____, 正极反应为 _____。

(3) 电解含有下列金属离子的盐类水溶液: Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ag^+ 。其中_____能被还原成金属单质; _____不能被还原成金属单质。

答 (1)(d) (2) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (3) Ag^+ , Zn^{2+} 余下的

4. 根据下列原电池反应, 分别写出各原电池中正、负电极的电极反应(须配平)。

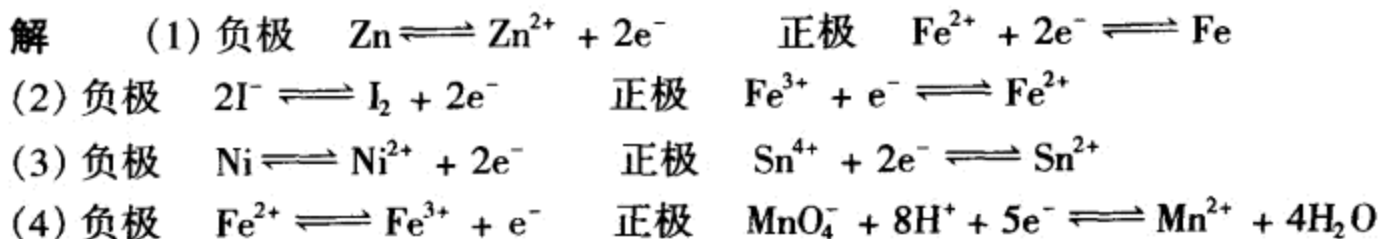
(1) $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$

(2) $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$

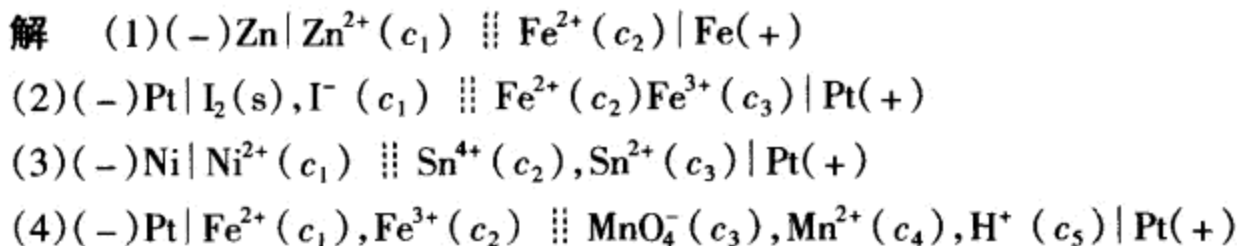
(3) $\text{Ni} + \text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$

(4) $5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

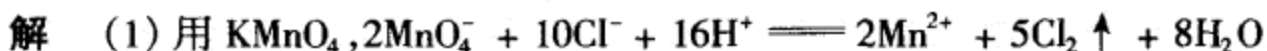




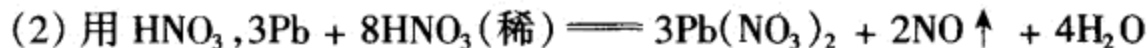
5. 将上题各氧化还原反应组成的原电池, 分别用图式表示各原电池。



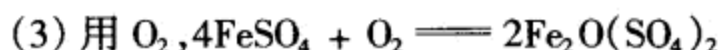
6. 参见标准电极电势表, 分别选择一种合适的氧化剂, 能够氧化: (1) Cl^- 成 Cl_2 ; (2) Pb 成 Pb^{2+} ; (3) Fe^{2+} 成 Fe^{3+} 。再分别选择一种合适的还原剂, 能够还原: (a) Fe^{2+} 成 Fe ; (b) Ag^+ 成 Ag ; (c) NO_2^- 成 NO 。



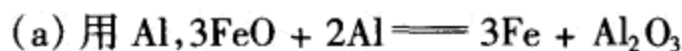
$$\varphi^\ominus(\text{Mn}) = 1.51 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{Cl}) = 1.358 \text{ V}$$



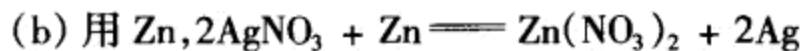
$$\varphi^\ominus(\text{HNO}_3) = 0.957 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$$



$$\varphi^\ominus(\text{O}_2) = 1.229 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{Fe}) = 0.771 \text{ V}$$



$$\varphi^\ominus(\text{Al}) = -1.66 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{Fe}) = -0.447 \text{ V}$$

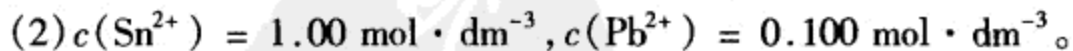
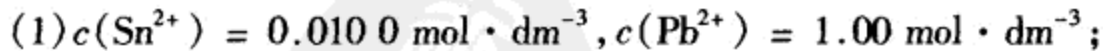


$$\varphi^\ominus(\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{Zn}) = -0.762 \text{ V}$$

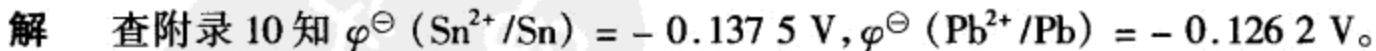


$$\varphi^\ominus(\text{I}_2) = 0.54 \text{ V}, \varphi^\ominus(\text{HNO}_2) = 0.983 \text{ V}$$

7. 将锡和铅的金属片分别插入含有该金属离子的溶液中并组成原电池(用图式表示, 要注明浓度)。



分别计算原电池的电动势, 写出原电池的两电极反应和电池总反应式。

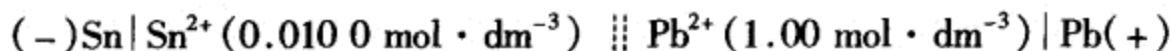


在(1)的条件下:



总反应为 $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$

电池图式为



$$\begin{aligned}\text{因为 } \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) &= \varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + \frac{0.059\ 2}{2} \lg[c(\text{Sn}^{2+})/c(\text{Sn})] \\ &= [-0.137\ 5 + \frac{0.059\ 2}{2} \lg(0.01/1)]\ \text{V} = -0.196\ 67\ \text{V}\end{aligned}$$

$$\text{所以 } E = \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)} = [-0.126\ 2 - (-0.196\ 67)]\ \text{V} = 0.071\ \text{V}$$

在(2)的条件下:

电极反应 负极 $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-}$, 正极 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}$

总反应为 $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{Pb}^{2+}$

电池图式为 $(-)\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(0.100\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{Sn}^{2+}(1.00\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Sn}(+)$

$$\begin{aligned}\text{因为 } \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= \varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.059\ 2}{2} \lg[c(\text{Pb}^{2+})/c(\text{Pb})] \\ &= [-0.126\ 2 + \frac{0.059\ 2}{2} \lg(0.1/1)]\ \text{V} = -0.155\ 8\ \text{V}\end{aligned}$$

$$\text{故 } E = \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)} = [-0.137\ 5 - (-0.155\ 8)]\ \text{V} = 0.0183\ \text{V}$$

8. 求反应 $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}$ 在 298.15 K 时的标准平衡常数。若将过量极细的锌粉加入 Fe^{2+} 溶液中, 求平衡时 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 浓度对 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 浓度的比值。

解 查附录 10 知 $\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.761\ 8\ \text{V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447\ \text{V}$, 则

$$E^{\ominus} = \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus} = [-0.447 - (-0.761\ 8)]\ \text{V} = 0.314\ 8\ \text{V}$$

$$\lg K^{\ominus} = nE^{\ominus}/0.059\ 17 = 2 \times 0.314\ 8/0.059\ 17 = 10.64$$

因为

$$K^{\ominus} = c(\text{Zn}^{2+})/c(\text{Fe}^{2+}) = 4.4 \times 10^{10}$$

所以

$$c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Zn}^{2+}) = 2.3 \times 10^{-11}$$

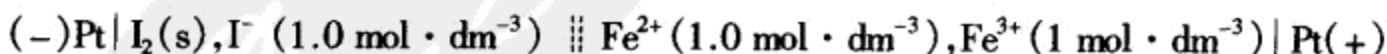
9. 将反应 $2\text{I}^{-}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 组成原电池(温度为 298.15 K): (1) 计算原电池的标准电动势; (2) 计算反应的标准摩尔吉布斯函数变; (3) 用图式表示原电池; (4) 计算 $c(\text{I}^{-}) = 1.0 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以及 $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+})/10$ 时原电池的电动势。

解 查附录 10 知 $\varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0.535\ 5\ \text{V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\ \text{V}$, 则:

$$(1) \quad E^{\ominus} = \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus} = 0.771\ \text{V} - 0.535\ 5\ \text{V} = 0.236\ \text{V}$$

$$(2) \quad \Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -(2 \times 96\ 485 \times 0.236)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -45.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 电池的图式为



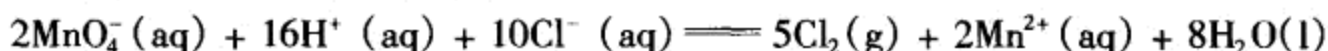
(4) 此时

$$\varphi(\text{I}_2/\text{I}^-) = \{0.5355 + (0.05917/2)\lg[1/(1.0 \times 10^{-2})]\} \text{ V} = 0.6518 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = [0.771 + 0.05917 \lg(1/10)] \text{ V} = 0.71183 \text{ V}$$

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = 0.71183 \text{ V} - 0.6518 \text{ V} = 0.06 \text{ V}$$

10. 当 $\text{pH} = 5.00$, 除 $\text{H}^+(\text{aq})$ 离子外, 其余有关物质均处于标准条件时, 下列反应能否自发进行? 试通过计算说明之。



解 将上面的反应式分成两个电极反应, 即



在给定条件下

$$\begin{aligned} \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= \varphi^\ominus (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + (0.0592/n) \lg \left(\frac{c(\text{MnO}_4^-) c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right) \\ &= 1.51 + (0.0592/5) \lg[(10^{-5})^8] = 1.03364 \text{ V} \end{aligned}$$

按正向进行反应的话

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = 1.03364 \text{ V} - 1.35827 \text{ V} = -0.32463 \text{ V} < 0$$

而 $\Delta_r G_m = -nFE$, 将 E 值代入, $\Delta_r G_m > 0$, 所以反应不能正向自发进行。

11. 由镍电极和标准氢电极组成原电池, 若 $c(\text{Ni}^{2+}) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 原电池的电动势为 0.315 V , 其中镍为负极, 计算镍电极的标准电极电势。

解 查附录 10 知 $\varphi^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, $\varphi(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.315 \text{ V}$, 所以

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = 0.315 \text{ V}$$

即

$$\varphi(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.315 \text{ V}$$

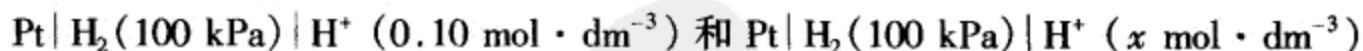
而

$$\varphi(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = \varphi^\ominus (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + (0.0592/n) \lg \{c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Ni})\}$$

$$-0.315 = \varphi^\ominus (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + (0.0592/2) \lg 0.01$$

$$\varphi^\ominus (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = (0.0592/2) \lg(0.01) - 0.315 = -0.256 \text{ V}$$

12. 由两个氢电极



组成的原电池, 测得该原电池的电动势为 0.016 V 。若后一电极作为该原电池的正极, 问组成该电极的溶液中的 H^+ 的浓度 x 值为多少?

解 查附录 10 知 $\varphi^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, 则

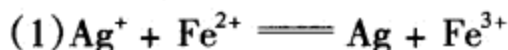
$$\varphi_1 (\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) + (0.0592/2) \lg 0.1 = -0.0296 \text{ V}$$

$$\varphi_2 (\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) + (0.0592/2) \lg x = (0.0592/2) \lg x$$

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = 0.016 \text{ V}$$

即 $(0.059\ 2/2)\lg x - (-0.029\ 6) = 0.016, \lg x = -0.459$
 $x = c(\text{H}^+) = 0.35\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

13. 判断下列氧化还原反应进行的方向(在 25 °C 的标准状态下):



解 (1) 查附录 10 知 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\ \text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\ \text{V}$, 则

$$E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus = 0.799\ \text{V} - 0.771\ \text{V} = 0.028\ \text{V} > 0$$

所以反应能正向进行。

(2) 查附录 10 知 $\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.232\ \text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535\ 5\ \text{V}$ 。若此反应正向进行 I_2 应为正极, 此时

$$E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus = 0.535\ 5\ \text{V} - 1.232\ \text{V} = -0.6965\ \text{V} < 0$$

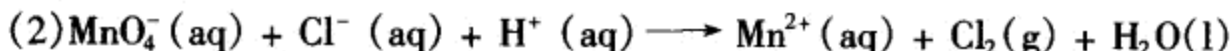
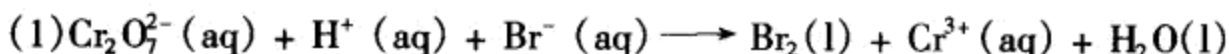
所以反应不能正向进行。

(3) 查附录 10 知 $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\ \text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\ \text{V}$, 则

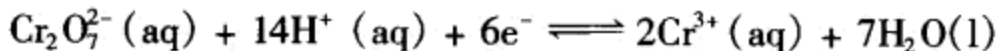
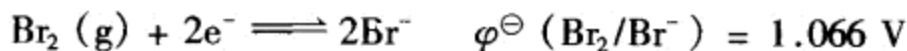
$$E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus = 0.771\ \text{V} - 0.3419\ \text{V} = 0.429\ 1\ \text{V} > 0$$

所以反应能正向进行。

14. 在 $\text{pH} = 4.0$ 时, 下列反应能否自发进行? 试通过计算说明之(除 H^+ 及 OH^- 外, 其他物质均处于标准条件下)。



解 (1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 反应若自发, 则 Cr 为正极。拆成半反应



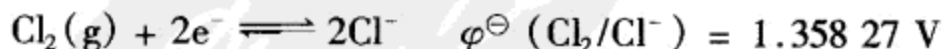
$$\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.232\ \text{V}$$

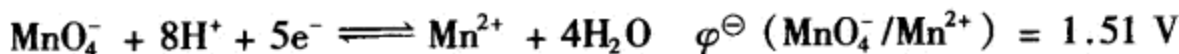
在 $\text{pH} = 4.0$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 这时

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) &= \varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + (0.059\ 2/n)\lg[c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})c^{14}(\text{H}^+)/c(\text{Cr}^{3+})] \\ &= 1.223 + (0.059\ 2/6)\lg[(10^{-4})^{14}] = 0.679\ 7\ \text{V} \end{aligned}$$

因为此时 $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) < \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.066\ \text{V}$, 所以反应不能正向进行。

(2) 对于 $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 拆成半反应





在给定条件下

$$\begin{aligned}\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + (0.0592/n) \lg [c(\text{MnO}_4^-)c^8(\text{H}^+)/c(\text{Mn}^{2+})] \\ &= 1.51 + (0.0592/5) \lg [(10^{-4})^8] = 1.128 \text{ V}\end{aligned}$$

按正向进行反应的话

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = 1.128 \text{ V} - 1.358 \text{ V} = -0.23 \text{ V} < 0$$

而 $\Delta_r G_m = -nFE$, 将 E 值代入, $\Delta_r G_m > 0$, 所以反应不能正向自发进行。

15. 计算反应 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{s})$ 的标准平衡常数和所组成的原电池的标准电动势。又当等体积的 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Fe}^{3+}$ 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{I}^-$ 溶液混合后会产生什么现象?

解 根据 $\text{I}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^- \quad \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355 \text{ V}$



则 $E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus = 0.771 \text{ V} - 0.5355 \text{ V} = 0.236 \text{ V}$

故 $\lg K^\ominus = nE^\ominus / 0.05917 = 2 \times 0.236 / 0.05917 = 7.98$

所以 $K^\ominus = 9.55 \times 10^7$

当等体积的 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Fe}^{3+}$ 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{I}^-$ 溶液混合后, 浓度减半, 对 E^\ominus 和 K^\ominus 无影响。

16. 由标准钴电极 (Co^{2+}/Co) 与标准氯电极组成原电池, 测得其电动势为 1.64 V , 此时钴电极为负极。已知 $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, 问: (1) 标准钴电极的电极电势为多少(不查表)? (2) 此电池反应的方向如何? (3) 当氯气的压力增大或减小时, 原电池的电动势将发生怎样的变化? (4) 当 Co^{2+} 的浓度降低到 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 原电池的电动势将发生怎样的变化? 数值是多少?

解 因为 $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, 所以:

$$(1) E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 1.64 \text{ V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = 1.36 \text{ V} - 1.64 \text{ V} = -0.28 \text{ V}$$

(2) 反应为 $\text{Co} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ 为正极, 因 $E^\ominus > 0$, 所以反应正向进行。

(3) 作为上述反应, 其中正极半反应 $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 在非标准状态下 $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + (0.05917/n) \lg \{ [p^\ominus(\text{Cl}_2)/p^\ominus] / c^2(\text{Cl}^-) \}$

可见 $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 与 $p^\ominus(\text{Cl}_2)$ 成正比, 所以当氯气的压力增大或减小时, 原电池的电动势将随之增大或减小。

(4) 当 Co^{2+} 的浓度降低到 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) &= \varphi^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + (0.05917/n)\lg c(\text{Co}^{2+}) \\ &= -0.28 + (0.05917/2)\lg(10^{-2}) = -0.3392\text{ V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E &= \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)} = \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) \\ &= 1.36\text{ V} - (-0.3392)\text{ V} = 1.6992\text{ V}\end{aligned}$$

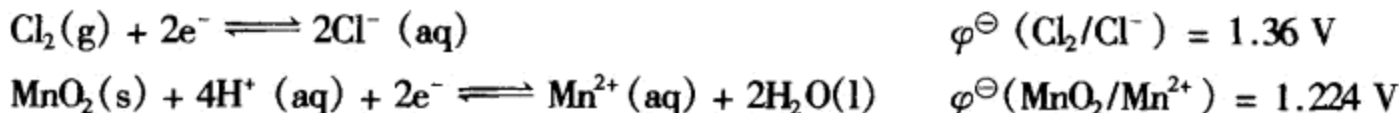
即此时电池电动势增加 $1.6922\text{ V} - 1.64\text{ V} = 0.05917\text{ V}$ 。

17. 从标准电极电势值分析下列反应向哪一方向进行?



实验室中是根据什么原理,采用什么措施,利用上述反应制备氯气的?

解 将原反应式改写为半反应,即



若反应正向进行, MnO_2 应为正极, Cl_2 为负极,但这时 $E^{\ominus} < 0$, 反应不能自发进行。若要反应能够自发进行,令除 (H^+) 以外的物质均为标准状态。

$$\begin{aligned}\text{因为 } E &= E^{\ominus} + [0.0592/n]\lg\{[c(\text{Cl}^-)c^4(\text{H}^+)/c(\text{Mn}^{2+})][p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}]\} \\ &= [(1.224 - 1.36) + (0.0592/2)\lg c^4(\text{H}^+)]\text{ V}\end{aligned}$$

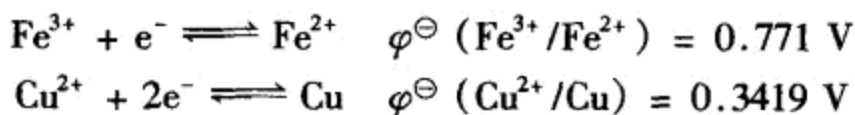
若自发进行,则 $E \geq 0$, 故有

$$\begin{aligned}-0.134 + (0.0592/2)\lg c^4(\text{H}^+) &\geq 0, -0.134 + 0.0592 \times 2 \times \lg c(\text{H}^+) \geq 0 \\ \lg c(\text{H}^+) &\geq 0.134/(0.0592 \times 2) = 1.13, c(\text{H}^+) = 13.56\end{aligned}$$

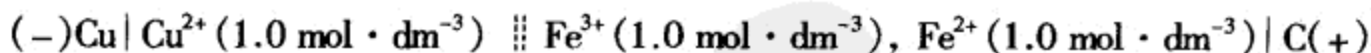
即要使用约为 40% 的浓 HCl 。

18. 用图式表示反应 $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 可能组成的原电池,并利用标准电极电势数据计算反应的标准平衡常数。

解 列出电极反应



从电极电势上看,只能是 $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 做正极, $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 做负极。电池图式为



$$\text{则 } E^{\ominus} = 0.771\text{ V} - 0.3419\text{ V} = 0.4291\text{ V}$$

$$\lg K^{\ominus} = nE^{\ominus}/0.05917 = 2 \times 0.4291/0.05917 = 14.50$$

$$\text{故 } K^{\ominus} = 3.2 \times 10^{14}$$

19. 为什么 Cu^+ 在水溶液中不稳定,容易发生歧化反应? $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时歧化反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 K^{\ominus} 是多少?[铜的歧化反应为 $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$]

解 查附录 10 可知 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.158\text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.522\text{ V}$ (正



极), 则

$$E^{\ominus} = 0.522 \text{ V} - 0.158 \text{ V} = 0.346 \text{ V}$$

$$\lg K^{\ominus} = nE^{\ominus} / 0.05917 = 1 \times 0.346 / 0.05917 = 6.15$$

故

$$K^{\ominus} = 1.42 \times 10^6$$

其值很大, 反应向右进行趋于完全, 故 Cu^+ 在水溶液中不稳定。

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = (-96485 \times 0.346) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -33.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

20. 用两极反应表示下列物质的主要电解产物。

(1) 电解 NiSO_4 溶液, 阳极用镍, 阴极用铁; (2) 电解熔融 MgCl_2 , 阳极用石墨, 阴极用铁; (3) 电解 KOH 溶液, 两极都用铂。

解 (1) 查有关电极电势知

$$\varphi^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.257 \text{ V}, \varphi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{H}) = 0.000 \text{ V}, \varphi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.41 \text{ V}$$

因为 $\varphi^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) < \varphi^{\ominus}(\text{H}) = 0.000 \text{ V}$, 所以在阴极上析出 Ni , 反应式为 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$, 而在阳极上 Ni 被氧化, 反应式为 $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。

(2) 同理, 阳极上得到的是 Cl_2 , 反应式为 $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$; 阴极上得到的是 Mg , 反应式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$ 。

(3) 同理, 阳极上得到的是 O_2 , 反应式为 $2\text{OH}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$; 阴极上得到的是 H_2 , 反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ 。

21. 电解镍盐溶液, 其中 $c(\text{Ni}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。如果在阴极上只析出 Ni , 而不析出氢气, 计算溶液的最小 pH 值(设氢气在 Ni 上的超电势为 0.21 V)。

解 已知: $\varphi^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.257 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$ 。在 $c(\text{Ni}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 反应式为 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$, 其析出电势为

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) &= \varphi^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + (0.05917/2)\lg c(\text{Ni}^{2+}) \\ &= -0.257 + 0.0296\lg 0.1 = -0.287 \text{ V} \end{aligned}$$

若要使 H_2 析出, 反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, 其电势应为

$$\varphi(\text{H}_2) = -0.287 \text{ V} + 0.21 \text{ V} = -0.077 \text{ V}$$

即

$$-0.077 = \varphi^{\ominus}(\text{H}_2) + (0.05917/2)\lg c^2(\text{H}^+)$$

$$-0.077 = 0.000 + 0.05917\lg c(\text{H}^+)$$

$$\lg c(\text{H}^+) = -1.301, \text{pH} \geq 1.30$$

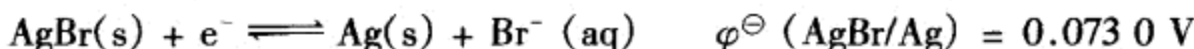
22. 分别写出铁在微酸性水膜中, 与铁完全浸没在稀硫酸($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中发生腐蚀的两极反应式。

解 阴极 $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-(\text{aq})$

阳极 $\text{Fe(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$ 吸氧腐蚀

浸没酸中 $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ 析氢腐蚀

23. 已知下列两个电对的标准电极电势如下:



试从 φ^\ominus 值及能斯特方程, 计算 AgBr 的溶度积。

解 正极反应 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} \quad (1)$

负极反应 $\text{AgBr(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Br}^-(\text{aq}) \quad (2)$

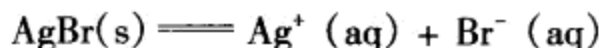
令(1) - (2) 得 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgBr(s)}$, 其平衡常数是 K_s 。

将上述两电极反应组成原电池, 其电动势为

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0.7990 \text{ V} - 0.0730 \text{ V} = 0.7260 \text{ V}$$

$$\text{因为 } \lg K^\ominus = nE^\ominus / 0.05917 = 12.28, K^\ominus = 1.905 \times 10^{12}$$

而 K_s 所对应的反应式为



$$\text{即 } K_s = 1/K^\ominus = 1/(1.905 \times 10^{12}) = 5.13 \times 10^{-13}$$

24. 银不能溶于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液, 却可以溶于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HI 溶液, 试通过计算说明之。[提示: 溶解反应为 $2\text{Ag(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{AgI(s)} + \text{H}_2(\text{g})$, 可以从 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 及 $K_s^\ominus(\text{AgI})$, 求出 $\varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$, 再判别。]

解 对 AgCl 的形成: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$, $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7990 \text{ V}$, 而 $K_s^\ominus(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$ 。求出 $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 的 $\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 值。

这个 $\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 值可以看成是在 $[\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}, \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7990 \text{ V}]$ Ag 标准电极系统中加入了沉淀剂 Cl^- , 使之产生了 AgCl 的沉淀, 且达到平衡时剩余 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的电极电势值。也就是 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ 电极的非标准态数值。利用能斯特方程求之, 即

$$\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + (0.05917/n) \lg c(\text{Ag}^+)$$

因为 $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $K_s^\ominus(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10} = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)$, 且 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 所以

$$c(\text{Ag}^+) = K_s^\ominus(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) &= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \\ &= 0.7990 + 0.05917 \lg(1.77 \times 10^{-10}) = 0.2026 \text{ V} \end{aligned}$$

同理可以求出 $\varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$, 因为 $K_s^\ominus(\text{AgI}) = 8.51 \times 10^{-17}$, 所以

$$\varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag}) = 0.7990 + 0.05917 \lg(8.51 \times 10^{-17}) = -0.151 \text{ V}$$

而 Ag 溶解于 HX 的反应为 $2\text{Ag} + 2\text{HX} \rightleftharpoons 2\text{AgX} + \text{H}_2$, 它涉及到两个电对:

正极 $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) \quad \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000\,0\,\text{V}$

负极 $\text{AgX}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{X}^-(\text{aq}) \quad \varphi^\ominus(\text{AgX}/\text{Ag})$

当加入 HCl 时, $E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.0000 - 0.2026 = -0.2026\,\text{V} < 0$ 。不能自发溶解。

当加入 HI 时, $E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag}) = 0.000\,0 + 0.151 = 0.151\,\text{V} > 0$ 。能自发溶解。

25. 氢气在锌电极上的超电势 η 与电极上通过的电流密度 j (单位为 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的关系为 $\eta = 0.72 + 0.116 \lg j$ 。在 298 K 时, 用锌做阴极, 惰性物质做阳极, 电解液是浓度为 $0.1\,\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 ZnSO_4 溶液, 设 $\text{pH} = 7.0$ 。若要使 $\text{H}_2(\text{g})$ 不与 Zn 同时析出, 应控制电流密度在什么范围内?

解 查附录 10 得 $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762\,8\,\text{V}$, 则

$$\begin{aligned}\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (0.059\,17/2) \lg c(\text{Zn}^{2+}) \\ &= (-0.762\,8 + 0.029\,58 \lg 0.1)\,\text{V} = -0.792\,4\,\text{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) &= (0.059\,17/2) \lg c^2(\text{H}^+) - \eta \\ &= 0.059\,17 \times \lg(10^{-7}) - 0.72 + 0.116 \times \lg j \\ &= -1.134 - 0.116 \lg j\end{aligned}$$

若要使 $\text{H}_2(\text{g})$ 不与 Zn 同时析出, 应有 $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) < \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, 即

$$\begin{aligned}-1.134 - 0.116 \lg j &< -0.792\,4 \\ \lg j &> (1.134 - 0.792\,4)/(-0.116) = -2.945 \\ j &= 1.135 \times 10^{-3}\,\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}\end{aligned}$$



同步训练题

一、单项选择题

1. 已知电极反应 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ 的标准电极电势为 $-0.761\,8\,\text{V}$, 则电极反应 $2\text{Zn} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Zn}^{2+}$ 的标准电极电势应为()。

A. $-1.523\,6\,\text{V}$ B. $1.523\,6\,\text{V}$ C. $-0.761\,8\,\text{V}$ D. $0.761\,8\,\text{V}$

2. 在 Cu - Zn 原电池中, 已知铜做正极, 若向正极中加入氨水, 则可能发生()。

A. 电动势降低 B. 电动势升高

C. 电动势不变

D. 上述情况均有可能发生

3. 已知 $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) > \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$, 因此在组成原电池时()。

A. Pb 只能做正极

B. Pb 只能做负极

C. Sn 只能做正极

D. Sn 只能做负极

4. 25 °C 时原电池符号如下:



相应原电池反应的平衡常数 K^\ominus 为()。

A. 0

B. 1/5

C. 5

D. 1

5. 要使电池 $(-)\text{Zn}(\text{s}) | \text{Zn}^{2+}(c_1) || \text{Cu}^{2+}(c_2) | \text{Cu}(\text{s})(+)$ 电动势增大, 可以采取的措施是()。

A. 增大极板的面积

B. 增大 Cu^{2+} 的浓度

C. 增大 Zn^{2+} 的浓度

D. 将 Cu^{2+} 溶液换成稀 H_2SO_4

6. 关于浓差电池 $\text{M} | \text{M}^{n+}(c_1) || \text{M}^{n+}(c_2) | \text{M}$, 下列叙述正确的是()。

A. $E^\ominus = 0, E \neq 0$

B. $E^\ominus \neq 0, E = 0$

C. $E^\ominus = 0, E = 0$

D. $E^\ominus \neq 0, E \neq 0$

7. 下列电对中, 标准电极电势最大的是()。

A. AgCl/Ag

B. AgBr/Ag

C. AgI/Ag

D. Ag^+/Ag

8. 金属铁表面镀有镍, 若表面破裂, 则发生腐蚀时先被腐蚀的是()。

A. Fe

B. Ni

C. 同时腐蚀

D. 无法判断

9. 若规定标准氢电极的电极电势为 1 V, 则可逆电极的电极电势 φ^\ominus 值和电池的标准电动势 E^\ominus 将如何变化()。

A. $\varphi^\ominus, E^\ominus$ 各减小 1 V

B. $\varphi^\ominus, E^\ominus$ 各增大 1 V

C. E^\ominus 不变, φ^\ominus 增加 1 V

D. E^\ominus 不变, φ^\ominus 减小 1 V

10. 已知: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\ominus = 1.51 \text{ V}$

$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\ominus = 1.23 \text{ V}$

则电对 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ 的 φ^\ominus 为()。

A. 0.28 V

B. 1.70 V

C. 5.05 V

D. 3.28 V

二、填空题

1. 电极极化使得阳极电极电势值_____, 阴极电极电势值_____。

2. 电解 NiSO_4 溶液, 阳极用镍, 阴极用铁, 则阴、阳极的电解产物分别为_____和_____; 电解熔融 MgCl_2 , 阳极用石墨, 阴极用铁, 则阴、阳极的电解产物分别为_____和_____。

3. 对于氧化 - 还原反应, 若以电对的电极电势作为判断的依据时, 其自发条件为_____。

4. 若某原电池的一极发生的反应是: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$, 而另一极发生的反应为: $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, 已测得 $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) > \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, 则该原电池的电池符号应为_____。

5. 在 25°C 时, 若电极反应 $2\text{A} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{A}_2$ 的标准电极电势为 -0.0034 V , 则在相同温度及标准状态下反应 $2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{A}^+(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $E^\ominus =$ _____, $\Delta_r G_m^\ominus =$ _____, $K^\ominus =$ _____。

三、不定向选择题

1. 对于一个实际的原电池, 下列说法正确的是()。

- A. 盐桥的作用是导通电子构成回路
- B. 盐桥可以起到平衡电荷的作用
- C. 电池中的两极必须为金属导体
- D. 电池中的两极不能由同一电对组成
- E. 负极发生反应后, 其电极电势会升高

2. 关于电动势, 下列说法正确的是()。

- A. 电动势的大小表明了电池反应的趋势
- B. 电动势的大小表征了原电池反应所做的最大非体积功
- C. 标准电动势小于零时, 电池反应不能进行
- D. 标准平衡常数为 1 时, 该电池反应达平衡
- E. 某些情况下电动势的值与电极电势值相同

3. 在腐蚀反应中()。

- A. 阳极发生的是得电子反应
- B. 阴极发生的是析氢或吸氧反应
- C. 阳极放电的物质的电势高于阴极放电的物质的电势
- D. 增加电极的极化作用, 可降低腐蚀速率
- E. 腐蚀反应受电极极化的结果与电解池不相同

四、简答题

1. 当电池 $(-)\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}(0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{Cu}^{2+}(0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Cu}(+)$ 工作半小时后, 电池的电动势是否发生变化, 为什么?

2. 吸氧腐蚀与析氢腐蚀有何差别?



同步训练题答案

— ★ ★ ★ ★ ★ —

— TONG BU XUN LIAN TI DA AN —

一、单项选择题

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

二、填空题

1. 升高 降低 2. H_2 Ni^{2+} Cl_2 Mg 3. $\varphi_{(+)} > \varphi_{(-)}$
 4. $(-)\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{Cl}_2|\text{Pt}(+)$
 5. 0.003 4 V $-0.656 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 1.3

三、不定向选择题

1.B E 2.A B E 3.B D E

四、简答题

1. 答 电池的电动势 $E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, 由于电池工作后不断放电, 使 Cu^{2+} 浓度不断减少, 使 $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 不断降低; 而 Fe^{2+} 浓度不断升高, 使 $\varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ 的值增大。因此电池工作半小时后, 电池的电动势降低。

2. 答 金属发生腐蚀时, 其阳极失去电子, 发生的是氧化反应, 金属被腐蚀; 而阴极则接受电子, 发生还原反应。能发生氧化 - 还原反应的物质很多, 但多数情况下都是 H^+ 和 O_2 接受电子的还原反应。即



无论是析氢腐蚀还是吸氧腐蚀, 其阳极发生的金属被腐蚀的规律不变, 只是阴极的腐蚀反应不同。



第5章 物质结构基础



知识要点

5.1 主要内容

5.1.1 重要的基本概念

波函数、量子数与电子云;波函数角度分布图与电子云角度分布图,核外电子排布式;能级组与周期系;金属性与电离能及电负性;化学键;键长、键角和键能; σ 键与 π 键;极性分子与分子的极性,分子的电偶极矩;杂化与杂化轨道;分子间力与氢键;晶格、晶胞;金属晶体、原子晶体、离子晶体、分子晶体和过渡晶体;分子轨道。

5.1.2 主要基本定律和原理

薛定谔方程;电子排布三原理;杂化理论;分子轨道理论。

5.2 基本要求

5.2.1 熟练掌握

学习时应熟练掌握以下内容:

1. 应用四个量子数对核外电子运动状态进行描述;
2. 波函数角度分布图与电子云角度分布图的对比;
3. 元素周期律与核外电子排布的关系及元素性质变化规律;
4. 离子键、共价键、金属键、氢键与物质结构和性质的关系;
5. 分子的空间构型与杂化轨道理论的关系;
6. 分子间力对物质性质的影响;

7. 在离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体四种不同晶体中物质的性质变化规律和比较;

8. 过渡型晶体的特征。

5.2.2 正确理解

要正确理解: 波尔理论和氢原子光谱; 分子的极性和键的极性; 键参数与分子结构和性质的关系; σ 键、 π 键的形成和特点。

5.2.3 一般了解

波函数图形的建立; 分子轨道理论等内容, 只作一般了解即可。



SHU HOU SI KAO TI JIE DA
书后思考题解答

①②③④⑤⑥⑦⑧⑨⑩⑪⑫⑬⑭⑮⑯⑰⑱⑲⑳㉑㉒㉓㉔㉕㉖㉗㉘㉙㉚㉛㉜㉝㉞㉟㊱㊲㊳㊴㊵㊶㊷㊸㊹㊺

1. 微观粒子有何特性?

答 微观粒子遵循着特有的运动特性和规律, 即能量量子化、波粒二象性和统计性, 遵循海森堡测不准原理。

2. n 、 l 、 m 三个量子数的组合方式有何规律? 这三个量子数各有何物理意义?

答 n ——称为主量子数, 是确定电子离核的远近和能级的主要参数。代表电子在核外空间运动所占有的有效体积。对确定电子运动总能量起着头等重要作用。

l ——称为角量子数, 也叫副量子数。它确定原子轨道的形状并在多电子原子中和主量子数一起决定电子的能级。代表电子在核外空间运动的角动量。也表示主能级中的分层(亚层)。

m ——称为磁量子数。决定原子轨道在空间的伸展方向。也代表一个原子轨道。

n 、 l 、 m 三个量子数的组合方式的规律为:

$n = 1, 2, 3, 4, 5 \cdots, \infty$ 的所有正整数;

当 n 值一定时, $l = 0, 1, 2, 3, 4, \cdots, (n-1)$, 共有 n 个;

当 l 值一定时, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \pm l$, 共有 $2l+1$ 个。

3. 波函数与几率密度有何关系? 电子云图中黑点疏密程度有何含义?

答 波函数 ψ 是电子波的数学表达式。几率密度是波函数的平方, 即 ψ^2 。它表示电子在核外空间某处单位体积内出现几率的大小。电子云可以看做是几率密度 ψ^2 的形象化描述(图像)。电子云图中黑点疏密程度表示了电子出现的几率密度大小。



4. 比较波函数的角度分布图与电子云角度分布图的特征。

答 二者形态相似但不同。电子云角度分布图形状比波函数的角度分布图略“瘦”一些,更主要的是波函数的角度分布图有正、负之分,而电子云角度分布图没有正、负之分。

5. 多电子原子的轨道能级与氢原子的有什么不同?

答 氢原子的轨道能级决定于主量子数 n ; 多电子原子的轨道能级则由 n 、 l 决定,并随 n 、 l 值的增大而升高。 n 、 l 都不同的轨道能量会出现交错现象。

6. 多电子原子外层电子构型可分为几类?如何表示?举例说明。

答 如表 5-1 所示。

表 5-1

分区	s	p	d	ds	f
外层电子构型	ns^{1-2}	$ns^2 np^{1-6}$	$(n-1)d^{1-8} ns^2$	$(n-1)d^{10} ns^{1-2}$	$(n-2)f^{1-14} ns^2$
举 例	Na $3s^1$	B $2s^2 2p^1$	Ti $3d^2 4s^2$	Cu $3d^{10} 4s^1$	Pr $4f^3 6s^2$
	Ca $4s^2$	Ar $3s^2 3p^6$	Ni $3d^8 4s^2$	Hg $5d^{10} 6s^2$	No $5f^{14} 7s^2$

7. 在长式周期表中 s 区、p 区、d 区、ds 区、f 区元素各包含哪几个族?每个区所有的族数与 s、p、d、ds、f 轨道的电子数有何关系?

答

s 区,包括 I A、II A

p 区,包括 III A、IV A、V A、VI A、VII A、VIII A

d 区,包括 III B、IV B、V B、VI B、VII B、VIII B

ds 区,包括 I B、II B

f 区,La、Ac 系元素

族数与轨道的价电子数的关系

s 电子的个数

s、p 电子数之和

$(n-1)d$ 和 ns 电子数之和

ns 电子数

规律性不强,均属 III B

8. 试简单说明电离能和电负性的含义及其在周期系中的一般递变规律?它们与金属性、非金属性有何关系?

答

电离能用来衡量元素的原子在气态时失去电子的难易程度。电离能越大,失电子越难。其大小与原子的核电荷、半径及电子构型有关。规律为同周期从左至右核电荷增加,原子半径减小,电离能值增大,所以元素的金属性减弱;同族由上至下电子层数增大,原子半径增大,电离能值减小,所以元素的金属性增强。

电负性表示原子吸引(拉)电子的能力,规律为同周期从左至右电负性值增大;同族由上至下电负性减小。元素的电负性越小,电子越易失去,金属性越强;反之非金属性越强。

9. 金属正离子的外层电子构型主要有哪几类, 如何表示? 举例说明。

答 可分为2电子型、8电子型、9~17电子型、18电子型、18+2电子型, 例如表5-2所示。

表 5-2

元素	序数	离子电子数	离子的外层电子排布式	外层电子构型
Be^{2+}	4	2	$1s^2$	2
Ti^{4+}	22	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^0$	8
Fe^{2+}	26	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$	9~17
Ag^+	47	46	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$	18
Sn^{2+}	50	48	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$	18+2

10. 为什么说共价键具有饱和性和方向性?

答 共价键具有饱和性是因为原子中未成对电子的数目的限制。方向性则是因为原子轨道是有方向性的, 为满足原子轨道的最大重叠原则, 就必须按一定方向成键。

11. 试比较 BF_3 和 NF_3 两种分子结构(包括化学键、分子极性和空间构型等)。

答 两者的化学键都是极性共价键, 但 BF_3 为平面三角形的空间构型, 是非极性分子。而 NF_3 的空间构型为三角锥形, 是极性分子。原因是 BF_3 采用 sp^2 杂化, 三键等同, 键角 120° 。而 NF_3 采用不等性 sp^3 杂化, 生成4个杂化轨道, 虽形成的三键等同, 但其中一个轨道是被孤对电子占据, 由于斥力, 键角被压缩, 本应为正四面体的空间构型变成了三角锥形。

12. 举例说明 s-p 型杂化轨道的类型与分子空间构型的关系。有何规律? 试联系周期系简单说明。

答 如表5-3所示。

表 5-3

杂化轨道类型	sp	sp^2	sp^3	不等性 sp^3
参加杂化的原子轨道	一个 s 一个 p	一个 s 二个 p	一个 s 三个 p	一个 s 三个 p
杂化轨道数	2	3	4	4
化学键夹角 θ	180°	120°	$109^\circ 28'$	$90^\circ < \theta < 109^\circ 28'$

表 5-3(续)

杂化轨道类型	sp	sp ²	sp ³	不等性 sp ³	
空间构型	直线形	平面三角形	正四面体形	三角锥形	V 字形
实 例	BeCl ₂ , HgCl ₂	BF ₃ , BCl ₃	CH ₄ , SiH ₄	NH ₃ , PH ₃	H ₂ O, H ₂ S
中心原子族数	II A, II B	III A	IV A	V A	VI A

13. 指出下列说法的错误:

(1) 氯化氢(HCl) 溶于水后产生 H⁺ 和 Cl⁻, 所以氯化氢分子是以离子键形成的; (2) 四氯化碳的熔点、沸点低, 所以 CCl₄ 分子不稳定; (3) 色散力仅存于非极性分子之间; (4) 凡是含有氢的化合物的分子之间都能产生氢键。

答 更正如下:

(1) 氯化氢(HCl) 溶于水后产生 H⁺ 和 Cl⁻ 的水合离子, 但氯化氢分子是以极性共价键形成的。

(2) 四氯化碳的熔点、沸点低, 是因为它们属于分子晶体物质, 和 CCl₄ 分子的热稳定性(反映的是分子中原子之间的作用力) 无关。

(3) 色散力存于所有分子之间。

(4) 含有氢的化合物的分子之间不都能产生氢键。与氢结合的原子必须电负性较大才可能产生氢键。

14. 比较下列各物质沸点的高低, 并简单说明之。

(1) HF 和 HCl (2) SiH₄ 和 CH₄ (3) Br₂ 和 F₂

答 HF 的沸点大于 HCl, 因为 HF 可形成分子间氢键。

SiH₄ 的沸点大于 CH₄, 因为 SiH₄ 的相对分子质量大, 故色散力大。

Br₂ 的沸点大于 F₂, 因为 Br₂ 的相对分子质量大, 所以色散力大。

15. 水分子与乙醇分子间能形成氢键, 这是由于两者分子中都包含有 O—H 键; 乙醚分子与水分子之间能否形成氢键, 为什么? 是否只有含有 O—H 键的分子才能与水分子形成氢键?

答 形成氢键的条件是 H 与电负性较大的原子结合时, 还能与另一个电负性较大且半径较小的原子的孤对电子形成的分子间作用力。在乙醇分子中 H 是与 O 相连的, O 的电负性较大, 其上的 H 可以与水分子中的 O 形成氢键。而在乙醚中的 O 是与 C 相连的, C 的电负性较小, 所以乙醚不能与水分子中的 O 形成氢键。也不只是含有 O—H 键的分子才能与水分子形成氢键, 如 HF、NH₃ 分子中的 H 也可以与水分子中的 O 形成氢键。

16. 离子的电荷和半径对典型离子晶体性能有何影响? 离子晶体的通性有哪

些?

答 根据离子晶体晶格能的定义: $U = (N_0 \alpha z_+ z_- e^2 / R_0)(1 - 1/m)$, 形成晶体的离子电荷数越高, 半径越小, 晶格能越高。晶格能越大则离子晶体的熔点、硬度及热稳定性越高。离子晶体的通性有熔点、硬度较大, 水溶液及熔融液易导电等。

17. 为什么干冰(CO_2, s) 和石英物理性质差异很大? 金刚石和石墨都是碳元素的单质, 为什么物理性质不同?

答 干冰和石英物理性质差异很大, 原因是干冰属于分子晶体, 而石英属于原子晶体。金刚石和石墨虽然都是碳元素的单质, 但金刚石是原子晶体, 而石墨是过渡型晶体, 所以它们的物理性质有很大的差异。

18. 金属晶体的特性与金属键有何联系?

答 金属键是由自由电子与金属离子之间形成的一种离域键, 特点是易滑动而不易断裂, 而且电子可以自由移动。所以金属有良好的导电、导热性; 一般熔点和硬度也较高, 具有金属光泽和较好的延展性。

19. 过渡型晶体主要有哪两类? 举例说明。

答 一类是链状结构晶体——链内原子以共价键结合构成长链, 链与链之间易断裂, 如石棉。

另一类是层状结构晶体——层内原子以共价键结合构成层片, 层与层之间易断裂或滑动位移, 如石墨。

20 题、21 题(略)。



1. 是非题(对的在括号内填“+”, 错的填“-”)

- (1) 当主量子数 $n = 2$ 时, 其角量子数 l 只能取 1。 ()
- (2) p 轨道的角度分布图为“8”形, 这表明电子是沿“8”轨迹运动的。 ()
- (3) 多电子原子轨道的能级只与主量子数 n 有关。 ()

答 (1) -。按取值规则, 此时 l 可以取 0 和 1 两个数。

(2) -。p 轨道是无柄哑铃形的空间立体结构, 不是平面“8”形。

(3) -。多电子原子轨道的能级不仅与 n 有关, 而且与 l 也有关。

2. 选择题(将所有正确答案的标号填入括号内)

- (1) 已知某元素 + 2 价离子的电子分布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, 该元素在周期

系中所属的分区为()。

(a)s区 (b)d区 (c)ds区 (d)f区 (e)p区

(2) 下列各晶体中熔化时只需要克服色散力的是()。

(a)HgCl₂ (b)CH₃COOH (c)CH₃CH₂OCH₂CH₃ (d)SiO₂ (e)CHCl₃ (f)CS₂

(3) 下列各分子中,中心原子在成键时以 sp³ 不等性杂化的是()。

(a)BeCl₂ (b)PH₃ (c)H₂S (d)SiCl₄

(4) 下列各物质的分子间只存在色散力的是()。

(a)CO₂ (b)NH₃ (c)H₂S (d)HBr (e)SiF₄ (f)CHCl₃ (g)CH₃OCH₃

(5) 下列各种含氢的化合物中含有氢键的是()。

(a)HBr (b)HF (c)CH₄ (d)HCOOH (e)H₃BO₃

答 (1)(c) (2)(a) (f) (3)(b) (c) (4)(a) (e) (5)(b) (d) (e)

3. 符合下列原子结构的元素,分别是哪一区的哪些(或哪一种)元素?

(1) 外层具有 2 个 s 电子和 2 个 p 电子的元素;

(2) 外层具有 6 个 3d 电子和 2 个 4s 电子的元素;

(3) 3d 轨道全充满,4s 轨道只有 1 个电子的元素。

答 (1)p区,ⅣA族,C、Si、Ge、Sn、Pb; (2)d区,Ⅷ族,Fe; (3)ds区,ⅡB族,Cu。

4. 下列各元素各有哪些主要氧化值?并各举一种相应的化合物。

(1)Cl (2)Pb (3)Mn (4)Cr (5)Hg

答

(1)Cl: 常见氧化值 -1 0 1 3 5 7
化合物 NaCl Cl₂ HClO HClO₂ HClO₃ HClO₄

(2)Pb: 常见氧化值 0 2 4
化合物 Pb PbCl₂ PbO₂

(3)Mn: 常见氧化值 0 2 4 6 7
化合物 Mn MnCl₂ MnO₂ K₂MnO₄ KMnO₄

(4)Cr: 常见氧化值 2 3 6
化合物 CrCl₂ Cr₂O₃ K₂CrO₄

(5)Hg: 常见氧化值 0 1 2
化合物 Hg Hg₂Cl₂ HgCl₂

5. 列表写出外层电子构型分别为 3s²、2s²p³、3d¹⁰4s²、3d⁵4s¹、4d¹5s² 的各元素的最高氧化值及元素的名称。

答 如表 5-4 所示。

表 5-4

电子构型	元素的名称	元素的符号	最高氧化值
$3s^2$	镁	Mg	2(II)
$2s^2 2p^3$	氮	N	5(V)
$3d^{10} 4s^2$	锌	Zn	2(II)
$3d^5 4s^1$	铬	Cr	6(VI)
$4d^1 5s^2$	钇	Y	3(III)

6. 填空题

(1) 填充表 5-5(答案直接填入表中)。

表 5-5

原子序数	原子的外层电子排布式	符号	单电子数	周期	族	区
16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	S	2	3	VIA	p
19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	K	1	4	IA	s
42	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^4 d^5$	Mo	6	5	VIB	d
48	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$	Cd	0	5	IIB	ds

(2) 下列各物质的化学键中,只存在 σ 键的是_____,同时存在 σ 键和 π 键的是_____。(a) PH_3 (b) 丁二烯 (c) 丙烯腈 (d) CO_2 (e) N_2

答 (a) (b)、(c)、(d)、(e)

7. 元素周期律的本质是什么?

答 元素周期律的本质是原子核外电子排布能级组的划分。原子核外电子排布的周期性是元素周期律的基础,而元素周期表是周期律的表现形式。

8. 写出下列各种离子的外层电子分布式,并指出它们外层电子构型各属何种构型。(1) Cd^{2+} ; (2) Fe^{2+} ; (3) Se^{2-} ; (4) Cu^{2+} ; (5) Ti^{4+} ; (6) Sn^{2+} ; (7) Be^{2+} 。

答 如表 5-6 所示。



表 5-6

元素	序数	离子电子数	离子的外层电子排布式	外层电子构型
Cd^{2+}	48	46	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$	18
Fe^{2+}	26	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$	9 ~ 17
Se^{2-}	34	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	8
Cu^{2+}	29	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^0$	9 ~ 17
Ti^{4+}	22	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$	8
Sn^{2+}	50	48	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$	18 + 2
Be^{2+}	4	2	$1s^2$	2

9. 第二周期元素的第一电离能(数据见教材图 5.11), 为什么在 Be 和 B, 以及 N 和 O 之间出现转折? 为什么说电离能除了说明金属的活泼性之外, 还可以说明元素呈现的氧化态?

答 由教材中的图 5-11 可见, 在同一周期中元素的第一电离能从左到右总的趋势是依次增大, 但在某些地方出现曲折变化。以第二周期为例, 这种曲折出现在硼和氧的次序上, B 在 Be 之后, 但 B 的电离能反而比 Be 小, O 在 N 后, 但 O 的电离能反而比 N 小。这是因为 B 的电子构型为 $2s^2 2p^1$, 失去一个电子后具有 $2s^2 2p^0$ 的结构。根据洪德规则, 等价轨道全满、半满、全空是比较稳定的结构。故硼和氧失去电子后, 分别成为全空和半满构型, 所需能量较小。元素的第一电离能越小, 表示它越容易失去电子, 该元素的金属性也越强。因此元素的第一电离能可以用来衡量元素的金属活泼性。此外电离能还可以说明元素通常呈现的氧化态。例如: 表 5-7 所示 Na、Mg、Al 的电离能数据。

表 5-7

元素	电离能 / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)				
	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Na	494	<u>4 560</u>	6 940	9 540	13 400
Mg	736	1 450	<u>7 740</u>	10 500	13 600
Al	577	1 820	2 740	<u>11 600</u>	14 800

从数据大小看, 由于 Na、Mg、Al 分别难于失去第二、第三、第四个电子, 因此通常呈现的氧化值分别为 +1、+2 和 +3。

10. 下列各化合物晶体中,既存在有离子键又有共价键的是哪些?

(1)NaOH (2)Na₂S (3)CaCl₂ (4)Na₂SO₄ (5)MgO

答 既存在有离子键,又有共价键的是(1)NaOH、(4)Na₂SO₄。

11. 甲烷与氧气燃烧时,其反应式如下:



试用键能数据,估算该反应在 298.15 K 时的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。

解 查教材中的表 5.6 可知,有关键能的数据($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为

C—H:413, O=O:498, C=O:803, H—O:463

因为 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \approx \sum E_{\text{反应物}} - \sum E_{\text{生成物}}$, 所以

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &\approx (4 \times 413 + 2 \times 498 - 2 \times 803 - 2 \times 2 \times 463) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -810 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

12. 试写出下列各化合物分子的空间构型,成键时中心原子的杂化类型以及分子的电偶极矩(是否等于 0)。

(1)SiH₄ (2)H₂S (3)BCl₃ (4)BeCl₂ (5)PH₃

答 如表 5-8 所示。

表 5-8

分子	空间构型	杂化类型	电偶极矩
SiH ₄	正四面体	sp ³	0
H ₂ S	角型	不等性 sp ³	≠ 0
BCl ₃	平面三角型	sp ²	0
BeCl ₂	直线型	sp ¹	0
PH ₃	三角锥型	不等性 sp ³	≠ 0

13. 比较并简单解释 BBr₃ 和 NCl₃ 分子的空间构型。

答 两者的化学键都是极性共价键,但 BBr₃ 为平面三角型的空间构型,是非极性分子。而 NCl₃ 的空间构型为三角锥型,是极性分子。原因是 BBr₃ 采用 sp² 杂化,三键等同,键角 120°。而 NCl₃ 采用不等性 sp³ 杂化,生成 4 个杂化轨道,虽形成的三键等同,但其中一个轨道是被孤对电子占据,由于斥力,键角被压缩,本应为正四面体的空间构型变成了三角锥型。

14. 下列各物质的分子之间,分别存在何种类型的分子间作用力?

(1)H₂ (2)SiH₄ (3)CH₃COOH (4)CCl₄ (5)HCHO



答 (1) H_2 , 色散力; (2) SiH_4 , 色散力; (3) CH_3COOH , 色散力、诱导力、取向力、氢键; (4) CCl_4 , 色散力; (5) $HCHO$, 色散力、诱导力、取向力。

15. 乙醇和二甲醚(CH_3OCH_3)的组成相同, 但前者的沸点为 $78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而后的沸点为 $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 为什么?

答 乙醇分子中有 $H-O$ 键, 可以形成分子间氢键, 而二甲醚由于 O 和 C 直接相连, 不能形成氢键。

16. 下列各物质中哪些可溶于水, 哪些难溶于水? 试根据分子结构简单说明之。

- (1) 甲醇(CH_3OH) (2) 丙酮(CH_3COCH_3) (3) 氯仿($CHCl_3$)
(4) 乙醚($CH_3CH_2OCH_2CH_3$) (5) 甲醛($HCHO$) (6) 甲烷(CH_4)

答 甲醇、丙酮、乙醚、甲醛可溶于水, 它们都是极性分子;

氯仿、甲烷难溶于水, 甲烷是非极性分子, 氯仿的极性太弱。

17. 判断下列各组中两种物质的熔点高低。

- (1) NaF 、 MgO (2) BaO 、 CaO (3) SiC 、 $SiCl_4$ (4) NH_3 、 PH_3

答 (1) $NaF < MgO$, 因 MgO 的电荷高; (2) $BaO < CaO$, 因 Ca^{2+} 半径小; (3) $SiC > SiCl_4$, 因 SiC 是原子晶体, $SiCl_4$ 分子晶体; (4) $NH_3 > PH_3$, 因 NH_3 有分子间氢键形成。

18. 试判断下列各组物质的熔点的高低顺序, 并作简单说明。

- (1) SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 SiI_4 (2) PI_3 、 PCl_3 、 PF_3 、 PBr_3

答 (1) $SiF_4 < SiCl_4 < SiBr_4 < SiI_4$, 随色散力增大, 熔点升高。

(2) $PF_3 < PCl_3 < PBr_3 < PI_3$, 随色散力增大, 熔点升高。

19. 试判断下列各种物质各属何种晶体类型, 并写出熔点从高到低的顺序。

- (1) KCl (2) SiC (3) HI (4) BaO

答 KCl 和 BaO 属离子晶体, 微粒间的作用力为静电作用力; SiC 属原子晶体, 微粒间的作用力为共价键作用力; HI 属分子晶体, 微粒间的作用力为分子间作用力。熔点从高到低的顺序为 SiC 、 BaO 、 KCl 、 HI 。

20 题(略)。



同步训练题

一、单项选择题

1. 图 5-1 表示()。

- A. d_{xz} 原子轨道的角度分布图
 B. d_{xy} 原子轨道的角度分布图
 C. d_{yz} 原子轨道的角度分布图
 D. d_{xz} 电子云角度分布图

2. 下列关于 sp 杂化轨道的叙述正确的是 ()。

A. 它是由一个 $1s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道线性组合而成

B. 等性 sp 杂化轨道中所含 s 、 p 的成分一样
 C. 等性 sp 杂化轨道有两个, 一个能量升高, 另一个能量降低, 但总能量保持不变

D. 等性 sp 杂化轨道可与其他原子轨道形成 σ 键和 π 键

3. 原子中可能存在的原子轨道是 ()。

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

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

4. 量子力学中的一个原子轨道是指 ()。

A. 与玻尔理论的原子轨道相同

B. n 具有一定数值时的一个波函数

C. n 、 l 、 m 三个量子数都具有一定数值时的一个波函数

D. n 、 l 、 m 、 m_s 四个量子数都具有一定数值时的一个波函数

5. 具有下列外层电子构型的原子, 第一电离能最低的是 ()。

A. $ns^2 np^3$ B. $ns^2 np^4$ C. $ns^2 np^5$ D. $ns^2 np^6$

6. 钾原子的 $E_{4s} < E_{3d}$, 解释其原因可以用 ()。

A. 能量最低原理 B. 屏蔽效应 C. 钻穿效应 D. 洪德规则

7. 下列原子的各项参数中, 可直接用于说明 Na 和 Cl 的金属性与非金属性极大差异的有 ()。

A. 原子半径 B. 有效核电荷数 C. 电子构型 D. 第一电离能

8. 根据电离能和粒子的得失电子能力推测下列气相反应是自发的是 ()。

A. $Kr + He^+ \longrightarrow Kr^+ + He$

B. $Cl + Si^+ \longrightarrow Cl^+ + Si$

C. $Cl^- + I \longrightarrow I^- + Cl$

D. $O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$

9. 下列原子轨道重叠时, 能形成 π 键的是 ()。

A. 只有 p_y 与 p_y B. 只有 p_z 与 p_z C. 只有 d_{xy} 与 p_y D. 以上三种情况都能

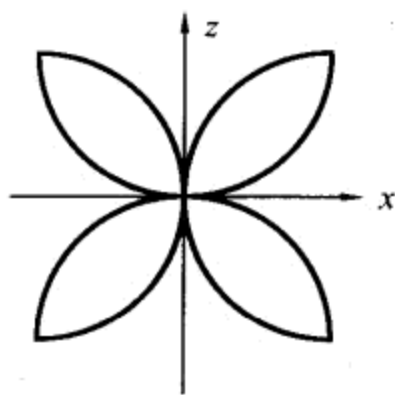


图 5-1

高等学校优秀教材辅导丛书

普通化学

知识要点与习题解析

(配浙大普通化学教研组第五版教材·高教版)

主 编 桑希勤 关淑霞

主 审 王 君

哈尔滨工程大学出版社

PDG

10. 在 $\text{H}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{H}$ 分子中, 四个原子处在同一平面上, C 原子采用的杂化轨道

是()。

A. sp

B. sp^2

C. sp^3

D. $\text{sp}^3 \text{d}^2$

二、填空题

1. 在 4 个量子数中, 主量子数 n 相对于_____描述了_____; 角量子数 l 相对于_____描述了_____; 磁量子数 m 相对于_____描述了_____; 自旋量子数 m_s 描述了_____。

2. 波函数 ψ 是描述_____的数学函数式, 它和_____是同义词, ψ^2 的物理意义是_____, 电子云是_____的形象表示。

3. 下列化合物 BF_3 、 CCl_4 、 H_2O 、 CO_2 的键角由小到大的顺序是_____。

4. NCl_3 分子中, N 原子采用_____杂化, 分子空间构型为_____, 分子间力为_____。

5. 根据离子极化理论, AgCl 、 AgBr 、 AgI 的溶解度由小至大的顺序为_____。

三、判断题(对的打“√”, 错的打“×”)

1. 杂化理论中, 一种原子可能形成的共价键数目等于气态该种原子的未成对的电子数。 ()

2. 与杂化轨道形成的键都是 σ 键。 ()

3. 多原子分子中, 键的极性越强, 分子的极性也越强。 ()

4. 分子的极化率愈大, 分子的变形性愈大, 分子间的作用力愈强。 ()

5. 当原子中电子从高能级跃迁至低能级时, 两能级间能量相差越大, 则辐射出的电磁波的波长越长。 ()

四、简答题

1. 试比较波函数角度分布图和电子云角度分布图的异同。

2. 试比较分子轨道理论与价键理论



同步训练题答案

TONG BU XUN LIAN TI DA AN

一、单项选择题

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

二、填空题

1. 电子层 原子轨道的能量和轨道离核的远近 电子亚层 原子轨道的能量和原子轨道(电子云)的形状 具体的轨道 原子轨道在空间的伸展方向 电子的自旋态

2. 电子运动状态 原子轨道 几率密度 几率密度 3. H_2O 、 CCl_4 、 BF_3 、 CO_2

4. 不等性 sp^3 三角锥型 取向力 诱导力 色散力

5. $s(\text{AgI})$ 、 $s(\text{AgBr})$ 、 $s(\text{AgCl})$

三、判断题

1. × 2. ✓ 3. × 4. ✓ 5. ×

四、简答题

1. 答 把波函数和 $|\psi^2|$ 分成两部分,一是随空间方位变化部分——角度部分;二是随空间距离变化部分——径向部分。波函数角度分布图是波函数角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 随 θ 、 ϕ 变化而呈现的图形,电子云角度分布图是波函数角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 的平方随 θ 、 ϕ 变化而呈现的图形。

它们的相同点:它们都只与角量子数 l 和磁量子数 m 有关,而与主量子数 n 无关。因此对于 n 不同,而 l 和 m 相同的轨道它们的波函数角度分布图是相同的,电子云角度分布图也是相同的。例如: $3p_x$ 轨道和 $4p_x$ 轨道的波函数角度分布图均是哑铃形。

它们的不同点:(1) 波函数角度分布图一般有正、负号之分,而电子云角度分布图均为正值,因为 $Y(\theta, \phi)$ 平方后均为正值。(2) 电子云角度分布图比波函数角度分布图要“瘦”一些(s 轨道的电子云除外),原因是 $Y(\theta, \phi) \leq 1$, $Y(\theta, \phi)$ 平方后其值就更小了。

2. 答 (1) 价键理论将键的形成解释为原子轨道的重叠, 重叠越大, 形成的键越强。分子轨道也以原子轨道作为考虑问题的出发点, 也可以不考虑内层电子, 所不同的是在原子轨道组合而成的分子轨道中, 原子轨道失去了自己的个性。分子轨道理论把分子看做一个整体, 参与成键的电子不再从属于某一个原子而是在整个分子势场中运动。

(2) 无论是价键理论还是分子轨道理论, 实现有效成键都必须满足能量近似原则、最大重叠原则和对称性匹配原则。

(3) 价键理论可以很好地说明分子结构与分子几何形状之间的关系。其图形清楚地表示出原子中哪些轨道参与成键, 可惜不能表示出轨道的相对能级。分子轨道法的缺点是不能给出轨道的空间图像, 但却能相当成功地预言某一特定的化学键能否形成。例如, 分子轨道理论预言不可能存在 Be_2 分子, 价键理论做不到这一点。



第6章 元素化学与无机材料



6.1 主要内容

本章重要的基本概念如下:

导体、半导体及绝缘体;价带、导带与禁带;金属的钝化;歧化反应;极化力与变形性;配合物与螯合物;中心离子(粒子);配位体与多基配位体、配位数、齿数。

6.2 基本要求

6.2.1 熟练掌握

学习时应熟练掌握以下内容:

1. 联系物质结构基础知识,了解单质的熔点、硬度以及导电性等性质的一般规律和典型实例;
2. 联系化学热力学基础知识,了解金属单质的还原性以及常温下与氧结合能力的变化情况,了解非金属单质的氧化还原性的一般规律和典型实例;
3. 联系周期系和物质结构,了解某些化合物的熔点、沸点、硬度等物理性质的一般规律;
4. 联系周期系和电极电势,了解某些化合物的氧化还原性和酸碱性等化学性质的一般规律及典型实例;
5. 了解配合物的组成、命名和某些特殊配合物的概念,了解配合物价键理论的基本要点以及配合物的某些应用;
6. 对配合物的组成、结构、性质、命名方法和稳定性比较及应用作进一步的理解。

6.2.2 正确理解

要正确理解导电性和能带理论。

6.2.3 一般了解

重要金属、合金材料、无机非金属材料及纳米材料的特性及应用等内容,只作一般了解即可。



书后思考题解答

1. 周期表中各单质的熔点、沸点、硬度等性质的一般变化情况如何?怎样从单质的晶体结构和金属键的强弱来理解这一变化情况?

答 (1) 性质变化:对第 2、3 周期来说,同一周期(主族及零族)单质的熔点从左到右逐渐增高,至第 IV 主族为最高,然后突然急剧降低,至零族为最低。对第 4、5、6 周期来说,同一周期(包括副族及第 V, 族)单质的熔点从左到右逐渐增高,至第 VI 副族附近为最高,然后变化较为复杂但总趋势是逐渐降低,至零族为最低。

单质的沸点变化大致与熔点的变化是平行的。单质的硬度数据不全,但仍可看出各周期两端元素的单质硬度小,而在周期中间元素(短周期的碳族、长周期中的铬副族)的单质硬度大。

(2) 单质的上述物理性质的变化主要决定于它们的晶体类型、晶格中粒子间的作用力和晶格能。同一周期元素的单质,从左到右,由典型的金属晶体过渡到原子晶体或分子晶体。例如,第 3 周期中,钠、镁和铝都是典型的金属晶体,但这三种元素的原子半径逐渐减小,参与成键的价电子数逐渐增加,金属键的键能逐渐增大,因而熔点、沸点等也逐渐增高。硅是非金属,由于原子轨道 sp^3 杂化而形成原子晶体,整个晶体由共价键联系看,晶格较牢固,熔点、沸点高。但随后元素的未配对价电子数逐渐减小,不再能以 sp^3 杂化轨道形成原子晶体。常见的单质磷有许多同素异形体,现知至少有五种晶状多晶物,还有几种无定形结构。

2. 列举下列单质各 2 ~ 3 种:(1) 耐高温金属;(2) 硬度很大的金属;(3) 良导电金属;(4) 不活泼的金属;(5) 在常温常压下为气态的非金属单质;(6) 低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔化的固态非金属单质。

答 (1) 耐高温金属:W、Re、Os;(2) 硬度很大的金属:Cr、Os;(3) 良导电金属:

Ag、Cu、Au、Al; (4) 不活泼的金属: Pt、Au; (5) 在常温常压下为气态的非金属单质: O_2 、 N_2 ; (6) 低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 熔化的固态非金属单质: P(白磷 $44.1\text{ }^\circ\text{C}$)。

3. 半导体元素在周期表中的位置如何? 半导体、导体、绝缘体的主要差别何在? 怎样用固体能带理论进行解释?

答 半导体元素是位置在周期表中的 p 区对角线附近的元素, 硅和锗是最好的半导体。半导体、导体、绝缘体的主要差别是导电的性能, 金属导体的电导率一般随温度升高而下降, 半导体的电导率一般随温度升高而增加。这种差异可用固体能带理论进行解释: 金属导体的能带特征是存在未满带; 半导体和绝缘体的价电子所处的能带均为满带, 满带与空带之间存在一个禁带。但半导体的禁带比绝缘体的禁带窄得多。

4. 比较 s 区和 ds 区金属: (1) 原子的外层电子构型; (2) 物理性质; (3) 化学性质。

答 s 区: 外层电子构型 ns^{1-2} ; 物理性质表现为熔、沸点低, 硬度小; 化学性质活泼。

ds 区: 外层电子构型 $(n-1)d^{1-8}ns^2$; 物理性质表现为熔、沸点高, 硬度大; 化学性质比 s 区元素活泼性要差。

5. 耐腐蚀的金属集中在周期系的哪些区? 为什么在第 4 周期副族元素中有些金属如铬也具有耐蚀性?

答 耐腐蚀的金属集中在周期系的 d 区, 第 5 周期和第 6 周期中, 第 VI B 族的锆、铪, V B 族的铌、钽, 第 VI B 族的钼、钨以及第 VII B 族的镨、铈, 第 VIII 族的钨、铼、钨、钼、铌、钽、钨。而第 4 周期副族元素中有些金属如铬、镍、钛也具有耐蚀性, 是因为它们形成的钝化膜具有较强的保护作用。

6. 在金属的热加工中, 常用镁、钙、硅、锰或碳(以单质或合金形式)作为脱氧剂。试指出它们在 873 K 时脱氧能力的强弱次序。你作出这一判断的依据是什么?

答 从教科书 266 页图 6.9 可以看出, 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T) - T$ 线位置越低, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 代数值越小, 反应自发进行的可能性越大。因此处于图下方的单质可以将其上方的氧化物还原。如 Ca、Mg、Al、Ti、Si、Mn 等都可以还原铁的氧化物。在本题中, 在 873 K 时(图上的虚线)比较各种物质的脱氧能力为: 钙的脱氧能力 > 镁的脱氧能力 > 铝的脱氧能力 > 硅的脱氧能力 > 锰的脱氧能力 > 碳的脱氧能力。

7. 联系电极电势说明非金属单质的特性之一是易得电子而呈氧化性。

答 非金属单质的这种特性的递变基本上符合周期系中非金属性递变规律及标准电极电势 φ^\ominus 的顺序。但除 F_2 、 O_2 外, 大多数非金属单质既具有氧化性又具有还原性。可分为四种情况:

(1) 较活泼的非金属单质 F_2 、 O_2 、 Cl_2 、 Br_2 具有强氧化性,常做氧化剂。其氧化性强弱可用 φ^\ominus 定量判定。

(2) 较不活泼的非金属单质 C 、 H_2 、 Si 常做还原剂。

(3) 大多数非金属单质既具有氧化性又具有还原性,其中 Cl_2 、 Br_2 、 P_4 、 I_2 、 S_8 可发生歧化反应。

(4) 一些不活泼的非金属单质如稀有气体、 N_2 等通常不与其他物质反应。

8. 写出 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 在水中歧化反应的通式,并说明歧化反应的特点。

答 通式为 $X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + HXO$

这个反应是卤素在水中发生的氧化还原反应,氧化作用和还原作用发生在同一分子内的同一种元素上,即该元素的原子一部分被氧化,同时另一部分被还原。这种自身氧化还原反应称为歧化反应。但这个反应与温度和 pH 值有关。

9. 同周期元素所形成的氯化物和氧化物的熔点、沸点、硬度等性质的一般变化情况如何?这些性质及变化情况与晶体类型有何关系?联系实际说明。

答 物质的熔点、沸点、硬度等性质一般取决于物质的晶体结构。氯是活泼非金属,与很活泼的金属 Na 、 K 、 Ba 等形成离子型晶体,晶格能很大,因而熔点、沸点、硬度较高。氯与非金属化合形成共价型氯化物,固态时为分子晶体,因而熔点、沸点、硬度较低。但氯与一般金属(包括 Mg 、 Al) 等化合,往往形成过渡型氯化物,如 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $CdCl_2$ 等。固态时为层状或链状结构晶体,不同程度地呈现出离子晶体向着分子晶体过渡的性质,因而其熔点、沸点、硬度低于离子型晶体而高于分子晶体。由此可见同周期元素所形成的氯化物其熔点、沸点、硬度由左向右呈下降的变化规律。

氧化物的这些性质变化总体上与氯化物相类似。但有一些因形成原子晶体而熔点、沸点、硬度都很大,如 SiO_2 。

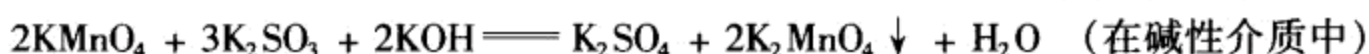
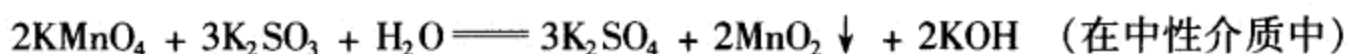
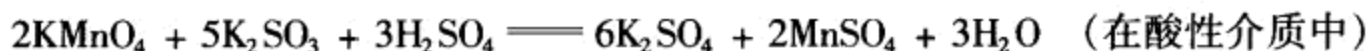
10. 过渡型金属的氯化物和氧化物的熔点、沸点及晶体类型有何特点?用离子极化理论解释之。

答 特点是多数过渡型金属的氯化物和氧化物的熔点、沸点相对较低,晶体类型介于离子型晶体和分子型晶体的转变过渡范围。原因可以从过渡型金属的离子具有多电荷高价态,低半径,9~17或18电子构型,它们的极化作用大,变形性也大的特点去分析。这些特点造成了这些化合物的键型由离子键向共价键的转变。相对比过渡型金属氯化物或氧化物中离子成分越大,熔、沸点也越高。

11. 介质的酸碱性对 $KMnO_4$ 的电极电势和还原产物有何影响?

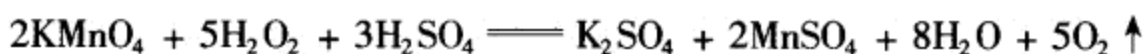
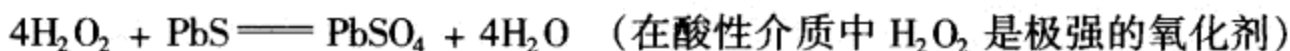
答 介质的酸碱性对 $KMnO_4$ 的电极电势的影响参照第4章思考题6(怎样理解介质的酸性增强, $KMnO_4$ 的电极电势代数值增大、氧化性增强?)的内容。

对还原产物的影响为:在酸性介质中 $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$; 在中性或弱碱性介质中 $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{MnO}_2$; 在强碱性介质中 $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ 。举例如下:



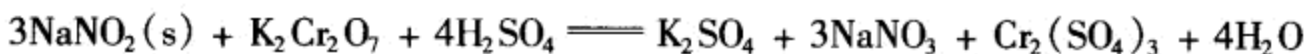
12. 举例说明具有中间价态的 H_2O_2 和 NaNO_2 的氧化还原性。

答 因为 H_2O_2 和 NaNO_2 具有中间价态, 所以既有氧化性也有还原性, 在不同的反应中所起的作用不同。例如:



(在和更强氧化剂作用时, H_2O_2 是作为还原剂的)

$\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (在 HAc 存在下, 此反应中 NaNO_2 作为氧化剂)



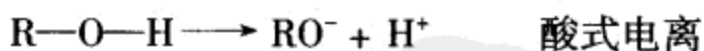
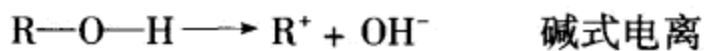
(此反应中 NaNO_2 作为还原剂)

13. 试述氧化物及其水合物的酸碱性强弱递变的主要规律(同周期、同族及同一元素不同价态)?按 ROH 离子键理论, 酸性的强弱与 R^{n+} 的电荷及半径有何关系? 列举强碱、强酸及两性氢氧化物各 3 ~ 4 种。

答 氧化物及其水合物的酸碱性强弱按周期及族呈有规律的递变。最高价态的氧化物及其水合物, 同周期从左到右碱性减弱、酸性增强; 同族自上而下, 一般酸性减弱, 碱性增强; 对同一元素, 有不同价态时, 一般高价态的酸性较强。

按 ROH 离子键理论酸性强弱解释:

如果以 R—O—H 表示脱水后的氢氧化物, 则在这个分子中存在着 R—O 和 O—H 两种极性键, R—O—H 在水中有两种离解方式:



R—O—H 按什么方式电离, 与阳离子的极化作用有关。阳离子电荷越高, 半径越小, 则这个阳离子的极化作用越大, R^+ 与 H^+ 争夺氧的能力就越大, 也就采用酸式电离; 反之, 则按碱式电离。以第三周期的元素为例, 从表 6-1 可看出:

表 6-1

元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
原子半径 /nm	0.154	0.160	0.143	0.117	0.110	0.104	0.099
离子半径 /nm	0.097	0.066	0.051	0.042			
最高电荷	1	2	3	4	5	6	7

由于 Na^+ 、 Mg^{2+} 离子电荷少而半径大,与 H^+ 争夺氧的能力不够大,所以 NaOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也就采用碱式电离,是碱性化合物。而 Al^{3+} 的电荷多半径较小,与 H^+ 争夺氧的能力相差不大,所以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 也就可以按两种方式电离,是典型的两性化合物。从 Si 到 Cl 电荷依次增大,而半径依次减小,与 H^+ 争夺氧的能力依次加大,因而酸性依次增强。 HClO_4 是最强的无机酸。

在比较时注意:价态相同时,比半径;同一元素的不同价态,比电荷。

卡特雷奇曾经把电荷与半径两个因素结合在一起考虑,提出了离子势的概念。

离子势即阳离子电荷与阳离子半径之比,常用符号 φ 表示,即 $\varphi = \frac{Z}{r}$,式中, r 的单位用纳米。后来总结出用 φ 值判断 ROH 酸碱性的经验公式:

当 $\sqrt{\varphi} > 10$ 时, ROH 显酸性;当 $7 < \sqrt{\varphi} < 10$ 时, ROH 显两性;当 $\sqrt{\varphi} < 7$ 时, ROH 显碱性。

举例:强酸有硝酸、盐酸、硫酸和高氯酸等,强碱有氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化铯等,两性氢氧化物有氢氧化铝、氢氧化锡、氢氧化镓、氢氧化锆等。

14. 有人认为:“碱性氧化物是指金属元素的氧化物,两性氧化物是指两性元素的氧化物,酸性氧化物是指非金属元素的氧化物”。这种看法对吗,为什么?

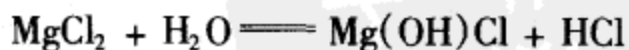
答 这种看法不完全正确。因为酸碱性强弱是一个相对的概念,不是绝对的。如铝是金属,但氧化铝是两性氧化物。

15. 氯化物与水的作用情况大致分为哪三种类型?试举实例说明之。

答 氯化物按其与水的作用的情况,可以分为三类。

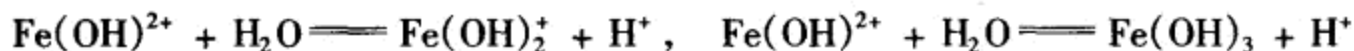
(1) 活泼金属钠、钾、钡的氯化物在水中解离并水合,但不与水发生作用,水溶液的 pH 值并不改变。

(2) 大多数不太活泼的金属的氯化物(镁、锌)会不同程度地与水反应,能引起溶液酸性的增强。它们与水反应的产物一般是碱式盐和盐酸。例如:



较高价态金属的氯化物(FeCl_3 、 AlCl_3 、 CrCl_3)与水反应的过程比较复杂,是分

步进行的。例如：



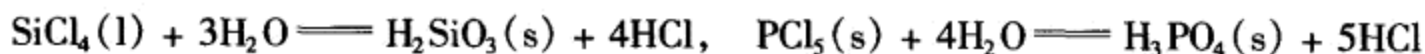
但通常情况下仍简化表示为以第一步反应为主，一般不产生氢氧化物的沉淀。

值得注意的是： SnCl_2 、 SbCl_3 、 BiCl_3 与水反应后生成的碱式盐在水或酸性不强的溶液中溶解度很小，分别以碱式氯化亚锡 $[\text{Sn}(\text{OH})]\text{Cl}$ 、氯氧化锑 SbOCl 、氯氧化铋 BiOCl 沉淀形式析出。



它们的硫酸盐、硝酸盐也有类似的特性，可以作为鉴定反应。在配制它们的盐溶液时为了抑制其水解，一般是先将固体溶于相应的浓酸后，再加适量的水稀释而成。对 Sn^{2+} 离子为防止氧化，可以在 SnCl_2 溶液中加入一些纯锡粒。

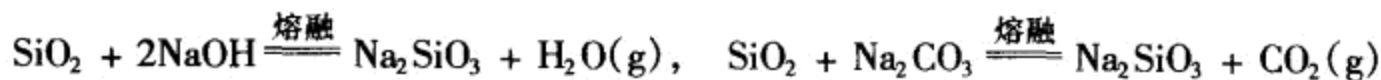
(3) 多数非金属氯化物和某些高价态金属的氯化物与水发生完全反应。例如： BCl_3 、 SiCl_4 、 PCl_5 等与水能迅速发生不可逆的完全反应，生成非金属含氧酸和盐酸：



这类物质在潮湿的空气中产生雾的现象就是由于它们强烈地与水反应而引起的。在军事上可以做烟雾(剂)弹，特别是在海上或空气中由于水蒸气较多，烟雾更浓。

16. 可溶性硅酸盐水溶液的酸碱性如何？试用化学方程式说明之。

答 硅酸钠、硅酸钾是常见的可溶性硅酸盐。将二氧化硅与烧碱或纯碱共熔，可得硅酸钠。



硅酸钠或硅酸钾的熔融体呈玻璃状，溶于水所得的粘稠溶液叫做水玻璃。平常所说的水玻璃就是指硅酸钠的水溶液，俗称泡花碱，在工程上有广泛的应用，可以作为无机黏接剂。

17. 什么叫做配位化合物？什么叫做配合剂？什么叫做螯和剂？各举 2 ~ 3 个例子说明。

答 配合物是由可以提供孤电子对的一定数目的离子或分子(统称配位体)，和接受孤电子对的原子或离子(统称为形成体)，按一定的组成和空间构型所形成的含有配位键的化合物。含有配离子的化合物是配位化合物，简称配合物。能提供配体的物质称为配合剂，如 NH_3 、 Cl^- ；能提供多齿配体的物质称为螯合剂，如

EDTA、乙二胺等。

18. 举例说明中心离子配位体的数目和中心离子配位数的区别。

答 对于由单齿配体形成的配合物, 配位体的数目等于配位数。如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中有 4 个配位体, 中心离子 Cu^{2+} 配位数也为 4。对于多齿配体形成的配合物, 中心离子配位数等于配位体个数乘以齿数。如 $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4$, 虽然只有 2 个(2 齿) 配体, 但中心离子 Cu^{2+} 的配位数为 $2 \times 2 = 4$ 。

19. 配位键是如何形成的? 为什么说副族元素易于形成配离子? 列举若干常见的配离子, 并命名之。

答 由中心离子提供空轨道进行杂化, 形成各种类型的杂化轨道, 再由配位体单方提供孤电子对, 相互结合形成配位共价键。在副族元素中因含有未充满的 d 轨道, 所以说副族元素易于形成配离子。关于命名可见习题中的第 19 题。

20 题 ~ 27 题(略)。



1. 是非题(对的在括号内填“+”号, 错的填“-”号)

(1) 就主族元素单质的熔点来说, 大致有这样的趋势: 周期表中部的熔点较高, 而左右两端的熔点较低。 ()

(2) 半导体和绝缘体有十分类似的能带结构, 只是半导体的禁带宽度要窄得多。 ()

(3) 在金属电动序中, 位置越靠前的金属越活泼, 因而也一定越容易遭受腐蚀。 ()

(4) 铝和氯气分别是较活泼的金属和较活泼的非金属单质, 因此两者能作用形成典型的离子键, 固态为离子晶体。 ()

(5) 活泼金属元素的氧化物都是离子晶体, 熔点较高; 非金属元素的氧化物都是分子晶体, 熔点较低。 ()

(6) 同族元素的氧化物 CO_2 、 SiO_2 , 具有相似的物理性质和化学性质。 ()

(7) 在配离子中, 中心离子的配位数等于每个中心离子所拥有的配位体的数目。 ()

(8) 共价化合物呈固态时, 均为分子晶体, 因此熔、沸点都低。 ()

答 (1) +。 (2) +。 (3) -。一般情况下这是对的。但说“一定”就不对了。因

为金属的腐蚀还与温度、酸浓度等条件有关,如 Fe 在常温下与浓硝酸不起作用,因为形成了钝化膜而得到保护。(4) - (5) -。这就不一定了,如 SiO_2 是原子晶体而不是离子晶体。(6) -。(7) -。(8) -。

2. 选择题(将正确的答案的标号填入括号内)

(1) 在配制 SnCl_2 溶液时,为了防止溶液产生 Sn(OH)Cl 白色沉淀,应采取的措施是()。

- (a) 加碱 (b) 加酸 (c) 多加水 (d) 加热

(2) 下列物质中熔点最高的是()。

- (a) SiC (b) SnCl_4 (c) AlCl_3 (d) KCl

(3) 下列物质中酸性最弱的是()。

- (a) H_3PO_4 (b) HClO_4 (c) H_3AsO_4 (d) H_3AsO_3

(4) 能与碳酸钠作用产生沉淀,而此沉淀又能溶于氢氧化钠溶液的是()。

- (a) AgNO_3 (b) CaCl_2 (c) AlCl_3 (d) $\text{Ba(NO}_3)_2$

(5) $+3$ 价铬在过量强碱溶液中的存在形式为()。

- (a) Cr(OH)_3 (b) CrO_2^- (c) Cr^{3+} (d) CrO_4^{2-}

(6) 下列物质中具有金属光泽的是()。

- (a) TiO_2 (b) TiCl_4 (c) TiC (d) $\text{Ti(NO}_3)_4$

(7) 易于形成配离子的金属元素是位于周期表中的()。

- (a) p 区 (b) d 区和 ds 区 (c) s 区和 p 区 (d) s 区

(8) 在配离子 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 中,中心离子的氧化值是()。

- (a) $+3$ (b) $+4$ (c) $+2$ (d) $+5$

(9) 用于合金钢中的合金元素可以是()。

- (a) 钾和钠 (b) 钼和钨 (c) 铅和锡 (d) 钙和钡

(10) 超导材料的特性是它具有()。

- (a) 高温下低电阻 (b) 低温下零电阻
(c) 高温下零电阻 (d) 低温下恒定电阻

(11) 骗子用铜锌合金制成的假金元宝欺骗百姓。你认为下列方法中不易区别其真伪的是()。

- (a) 测定密度 (b) 放入硝酸中 (c) 放入盐酸中 (d) 观察外观

答 (1)(b) (2)(a) (3)(d) (4)(c) (5)(b) (6)(c) (7)(b) (8)(c)

(9)(b) (10)(b) (11)(d)

3. 填空题

(1) 熔点较低的金属元素分布在周期表的_____区和_____区;用做低熔

合金的元素主要有_____、_____、_____和_____等(填入相应元素符号)。

(2)_____叫做单齿配体,例如_____;_____叫做多齿配体,例如_____。

(3)填写表 6-2。

表 6-2

单质特性	化学符号	原子的外层电子排布式
最难熔的金属	W	$5d^4 6s^2$
最硬的金属	Cr	$3d^5 4s^1$
熔点最低的金属	Hg	$5d^{10} 6s^2$
导电性最佳的金属	Ag	$4d^{10} 5s^2$

(4)_____和_____是较常用的半导体元素。_____和_____是半导体的两种载流子。

答 (1)s p Hg Sn Pb Bi (2)只含有一个配位原子的配体 NH_3 含有两个或两个以上配位原子的配体 EDTA (3)见表 6-2 (4)Si Ge 电子空穴

4.比较第 IV 主、副族单质碳(金刚石)和钛:

(1)原子的外层电子构型;(2)元素的电负性(相对性);(3)晶体类型;(4)熔点;(5)硬度;(6)常温时的氧化还原性。

答 原子的外层电子构型

钛: $3d^2 4s^2$

碳: $2s^2 2p^2$

元素的电负性

钛:1.5

碳:2.5

晶体类型

钛:金属晶体

碳:原子晶体

熔点

钛: $1\ 660\ ^\circ\text{C}$

碳: $3\ 550\ ^\circ\text{C}$

硬度(莫氏硬度)

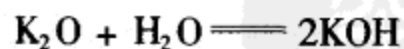
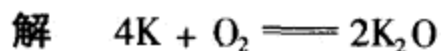
钛:4

碳:10

常温时的氧化还原性

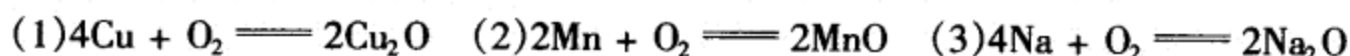
钛大于碳

5.写出钾与氧气作用分别生成氧化物、过氧化物以及超氧化物的三种反应的化学方程式以及这些生成物与水反应的化学方程式。





6. 利用标准热力学函数分别估算下列反应在 873 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K})$ 值, 然后比较 Cu、Mn 和 Na 在该温度下与 O_2 结合能力的强弱。并将此顺序与 Cu、Mn 和 Na 于室温条件下在水溶液中的还原性强弱作一比较。从中可得到什么启示?



解 (1) 依据反应, 并查附录 3 得如下数据。

	4 Cu	+	O ₂	=	2Cu ₂ O
$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0		0		-168.6
$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0		0		-146.0
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	33.15		205.138		93.14

$$\text{则有 } \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-2 \times 168.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -337.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (2 \times 93.14 - 205.138 - 4 \times 33.15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -151.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } \Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= [-337.2 - 873 \times 10^{-3} \times (-151.46)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -205.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 依据反应, 并查附录 3 得如下数据。

	2 Mn	+	O ₂	=	2MnO
$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0		0		-385.22
$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0		0		-362.90
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	32.01		205.138		59.71

$$\text{则有 } \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-2 \times 385.22) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -770.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (2 \times 59.71 - 205.138 - 2 \times 32.01) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -149.78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } \Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= [-770.44 - 873 \times 10^{-3} \times (-149.78)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -639.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 依据反应, 并查附录 3 得如下数据。

	4 Na	+	O ₂	=	2Na ₂ O
$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0		0		-414.22
$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0		0		-378.47
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	51.21		205.183		75.06

$$\text{则有 } \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = (-2 \times 414.22) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -828.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= (2 \times 75.06 - 205.138 - 4 \times 51.21) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -259.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } \Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= [-828.44 - 873 \times 10^{-3} \times (-259.86)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -601.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

比较各反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K})$ 的数值可见: Cu、Mn 和 Na 在该温度下与 O_2 结合能力的强弱为: $\text{Na} > \text{Mn} > \text{Cu}$ 。

Cu、Mn 和 Na 于室温条件下在溶液中的还原性强弱可用其标准电极电势值进行比较。查附录 10 可得 $\varphi^\ominus(\text{Cu}) = 0.3419 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Mn}) = -1.185 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Na}) = -2.710 \text{ V}$, 就其还原性强弱顺序仍是: Na 还原性 $>$ Mn 还原性 $>$ Cu 还原性。

二者是相同的, 这说明温度的改变不影响其还原能力的相对大小。

7. 写出(1) 锌与稀硫酸; (2) 铜与浓硝酸; (3) 金与王水反应的化学方程式, 并指出这些酸中起氧化作用以及起配合作用的元素。

答 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$ 起氧化作用的元素是 H

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 起氧化作用的元素是 N

$\text{Au} + 4\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 起氧化作用的元素是 N, 而 Cl 起配合作用

8. 金属的超氧化物是固体储氧物质, 它与水反应生成的氧气可模拟为空气成分供人体呼吸用。试通过计算说明 100 g 超氧化钾与水完全反应生成的氧气在标准状态与体温(37.0°C) 条件下可维持人体呼吸多长时间?(设人体呼吸时每分钟需空气 8.0 dm^3 , 不考虑水蒸气分压的影响, 不计入人体呼出的 CO_2 与 KOH 作用生成的 O_2 量。)

解 反应式为 $4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 3\text{O}_2 \uparrow$ 。因为 KO_2 的摩尔质量为

$$M(\text{KO}_2) = [39.098 + 2 \times 15.999] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 71.096 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 100 g KO_2 的物质的量为 $100 \text{ g} / 71.096 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.4065 \text{ mol}$ 。

设在标准状况下生成氧气的物质的量为 $x \text{ mol}$, 则有: $4:3 = 1.4065:x$, 则

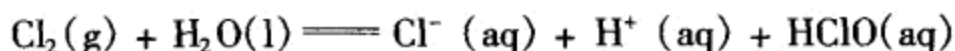
$$x = \frac{3 \times 1.4065}{4} = 1.055 \text{ mol}$$

在标准状态与体温(37.0°C) 条件下, 1.055 mol 氧气体积为 $V = \frac{nRT}{p}$, 则

$$V = \left(\frac{1.055 \times 8.314 \times 310.15}{101325} \right) \text{ m}^3 = 0.02685 \text{ m}^3 = 26.85 \text{ dm}^3$$

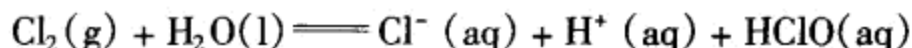
若人体呼吸时每分钟需空气 8.0 dm^3 ; 其中含 O_2 的量为 $8 \times 0.21 = 1.68 \text{ dm}^3$, 则 $\frac{26.85}{1.68} = 15.982 \text{ min}$ 。近似为 16 min 。

9. 25°C 时氯气溶于水(溶解度为 $0.090 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 发生下列反应:



其标准平衡常数 $K^\ominus = 4.2 \times 10^{-4}$ 。求在此温度下饱和氯水溶液中 Cl^- 、 H^+ 的浓度是多少?

解 因为溶解度不大, 故可近似氯气的初始浓度为 $0.090 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。设达平衡时 H^+ 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则



初始浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 0.090 0 0 0

平衡浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) $0.090 - x$ x x x

即
$$K^\ominus = \frac{x^3}{0.090 - x}, \quad x^3 = 0.090 K^\ominus - K^\ominus x$$

近似计算
$$x^3 = 0.090 K^\ominus = 0.090 \times 4.2 \times 10^{-4}$$

$$x = 0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

精确计算
$$x = 0.029 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

10. 比较下列各项性质的高低或大小次序(由大到小排列):

(1) SiO_2 、 KI 、 FeCl_3 、 FeCl_2 的熔点; (2) 金刚石、石墨、硅的导电性; (3) SiC 、 $\text{CO}_2(\text{s})$ 、 BaO 晶体的硬度。

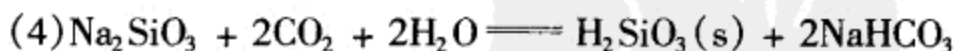
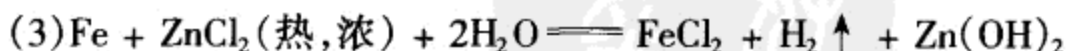
答 (1) SiO_2 的熔点 $>$ KI 的熔点 $>$ FeCl_2 的熔点 $>$ FeCl_3 的熔点 解释: SiO_2 是原子晶体, KI 是离子晶体, FeCl_3 高价离子的相互极化属于过渡型。

(2) 石墨的导电性 $>$ 硅的导电性 $>$ 金刚石的导电性。

(3) SiC 的硬度 $>$ BaO 的硬度 $>$ $\text{CO}_2(\text{s})$ 的硬度。

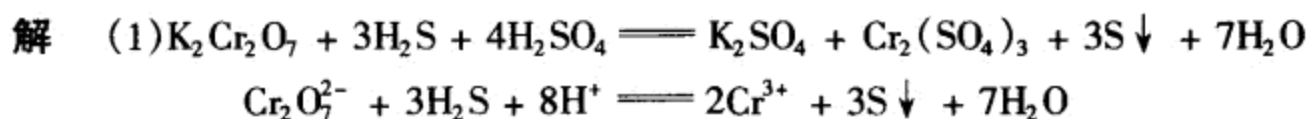
11. 完成并配平下列化学反应方程式(均指在水溶液中的反应);

(1) $\text{NaNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀}) \longrightarrow$; (2) 溴水中加入 AgNO_3 溶液, 产生浅黄色沉淀; (3) 铁片加入热浓 ZnCl_2 溶液中, 反应放出氢气; (4) CO_2 通入泡花碱溶液中, 产生胶状物质。

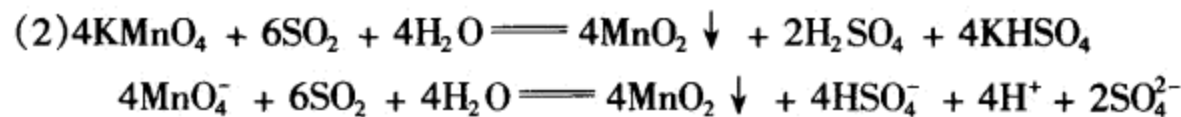


12. 写出下列反应的现象及配平的离子方程式: (1) 将 H_2S 通入酸化的重铬酸

钾溶液中;(2)将 SO_2 通入酸化的高锰酸钾溶液中。



现象:溶液的颜色由橙红变为绿色,有黄色沉淀形成。



13. 指出下列物质中哪些是氧化物、过氧化物或超氧化物?

(1) Na_2O_2 (2) KO_2 (3) RbO_2 (4) SrO_2 (5) SnO_2 (6) CrO_3 (7) Mn_2O_7

答 (1) 过氧化物;(2) 超氧化物;(3) 超氧化物;(4) 过氧化物;(5) 氧化物;(6) 氧化物;(7) 氧化物。

14. 下列各氧化物的水合物中,哪些能与强酸溶液作用?哪些能与强碱溶液作用?写出化学反应方程式。

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (2) AgOH (3) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (4) $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) $\text{Cr}(\text{OH})_3$

答 (1) 能与强酸溶液作用,化学方程式为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) 能与强酸溶液作用,化学方程式为 $\text{AgOH} + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$

(3) 两性物质 与酸反应 $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

与碱反应 $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$

(4) 能与强碱作用,化学方程式为 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

(5) 两性物质 与酸反应 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

与碱反应 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

15. 下列反应都可以产生氢气:(1) 金属与水;(2) 金属与酸;(3) 金属与碱;(4) 非金属单质与水蒸气;(5) 非金属单质与碱。各举一例,并写出相应的化学方程式。

答 (1) 金属与水; $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

(2) 金属与酸; $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$

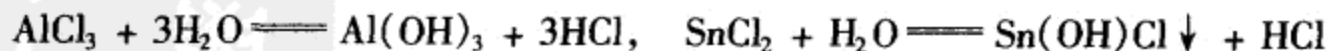
(3) 金属与碱; $\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\uparrow$

(4) 非金属单质与水蒸气; $\text{C}(\text{赤热}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$

(5) 非金属单质与碱; $\text{Si} + 4\text{NaOH} = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\uparrow$

16. 渗铝剂 AlCl_3 和还原剂 SnCl_2 的晶体均易潮解,主要是因为均易与水反应。试分别用化学方程式表示之。要把 SnCl_2 的晶体配制成溶液,如何配制才能得到澄清的溶液?

解 反应的方程式为



若要把 SnCl_2 晶体配制成溶液,应先把 SnCl_2 的晶体加入到 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 中溶解,然后再加水稀释。

17. 比较下列各组化合物的酸性,并指出你所依据的规律。

(1) HClO_4 、 H_2SO_3 、 H_2SO_4 (2) H_2CrO_4 、 H_3CrO_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2$

答 (1) 酸性由大到小的顺序为: HClO_4 的酸性 $>$ H_2SO_4 的酸性 $>$ H_2SO_3 的酸性; (2) 酸性由大到小的顺序为: H_2CrO_4 的酸性 $>$ H_3CrO_3 的酸性 $>$ $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 的酸性。

依据是卡特雷奇的离子势概念, $\varphi = \frac{Z}{r}$, 中心离子电荷越高, 酸性越强。

18. 指出下列配位化合物中心离子的氧化值和配位数, 以及配离子的电荷数。

(1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; (2) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; (3) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$; (4) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

答 (1) 中心离子的氧化值为 +2; 配位数为 4; 配离子的电荷数 2+。

(2) 中心离子的氧化值为 +4; 配位数为 6; 配离子的电荷数 2-。

(3) 中心离子的氧化值为 +1; 配位数为 2; 配离子的电荷数 3-。

(4) 中心离子的氧化值为 +3; 配位数为 6; 配离子的电荷数 3-。

19. 命名下列配合物, 并指出中心离子及其氧化值。

(1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (2) $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (3) $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (4) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

(5) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (6) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

答 (1) 二氯化六氨合钴(II), 中心离子是 Co^{2+} , 其氧化值为 2。

(2) 四硫氰基合钴(II)酸钾, 中心离子是 Co^{2+} , 其氧化值为 2。

(3) (氟硅酸钠) 六氟合硅(IV)酸钠, 中心离子是 Si^{4+} , 其氧化值为 4。

(4) 四羟基合锌(II)酸钾, 中心离子是 Zn^{2+} , 其氧化值为 2。

(5) 二氯化一氯·六氨合钴(III), 中心离子是 Co^{3+} , 其氧化值为 3。

(6) 二氯·二氨合铂(II), 中心离子是 Pt^{2+} , 其氧化值为 2。

20. 下列物质中, 哪些是螯合物? 哪些是羰合物?

(1) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (2) $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ (3) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{edta})]$ (4) $\text{Ni}(\text{CO})_4$

(5) $\text{Mo}(\text{CO})_6$

答 (1) 普通配合物; (2) 普通配合物; (3) 螯合物; (4) 羰合物; (5) 羰合物。

21. 碳酸盐受热均易分解。试用热力学数据, 估算 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 在标准条件下的热分解温度。联系教材的例 2.3, 比较第 II 主族元素钙与钡的碳酸盐, 何者热稳定性更好? 已知热分解反应为 $\text{BaCO}_3(\text{s}) = \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。

解 从附录 3 中查出需要的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 和 S_m^\ominus 数据。

	$\text{BaCO}_3(\text{s})$	$=$	$\text{BaO}(\text{s})$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1 216.3		-553.5		-393.509



$S_m^\ominus(298.15\text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	112.1	70.42	213.74
$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1 137.6	-525.1	-394.359

当 $T = 298.15\text{ K}$ 时,用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum [i\Delta_f G_m^\ominus]_{\text{生成物}} - \sum [i\Delta_f G_m^\ominus]_{\text{反应物}}$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus = (-525.1 - 394.359 + 1\,137.6)\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 218.14\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$,在常温下为非自发。

现估求自发温度(标况下分解温度)。因为

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = 269.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) = 172.1\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

所以当温度升高到一定值时可以自发进行反应。

因为 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$,在平衡时 $\Delta G^\ominus = 0$,则

$$T_1 = \frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus} = \frac{269.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{172.1\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1.56 \times 10^3\text{ K}$$

结合教材第二章例 2.3 可知 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解温度为 $T_2 = 1\,110.4\text{ K}$ 。可见 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 比 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 热稳定性更好。

22. 下列各组内的物质能否一起共存?若不能共存,则说明原因,并写出有关的化学反应方程式(未注明状态均指水溶液)。

- (1) Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 与 $\text{Sn}(\text{s})$ (2) $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (3) NaHCO_3 与 NaOH
 (4) NH_4Cl 与 $\text{Zn}(\text{s})$ (5) NaAlO_2 与 HCl (6) NaAlO_2 与 NaOH
 (7) $\text{BiCl}_3(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

答 以上只有(3)、(4)、(6)可共存,其余不能共存。原因如下:

- (1) 发生氧化还原反应 $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$
 (2) 发生氧化还原反应,放出氧气 $2\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 4\text{NaOH} + \text{O}_2(\text{g})$
 (5) 发生酸碱中和反应 $\text{NaAlO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (7) 发生水解反应 $\text{BiCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 2\text{HCl}$

23. 列举具有下列性能的化合物各 2 ~ 3 种,并写出这些物质(或主要组分)的分子式或化学式。

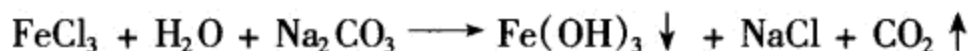
- (1) 熔点很高 (2) 硬度很大 (3) 碱性很强 (4) 酸性很强
 (5) 很易与水反应 (6) 很易挥发 (7) 溶解度很小 (8) 强氧化性

- 答 (1) 熔点很高: Cr_2O_3 、 BeO (2) 硬度很大: SiO_2 、 SiC 、 AlN
 (3) 碱性很强: NaOH 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4) 酸性很强: H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3
 (5) 很易与水反应: AlCl_3 、 SnCl_2 、 Al_2S_3 (6) 很易挥发: CCl_4 、 SiF_4 、 SiHCl_3
 (7) 溶解度很小: PbS 、 BaSO_4 、 AgCl (8) 强氧化性: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 KClO_4

24. 已知有五瓶透明溶液: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2CO_3 、 KCl 、 Na_2SO_4 和 FeCl_3 。除以上五种溶液外, 不用任何其他试剂和试纸, 请将它们一一区别出来。

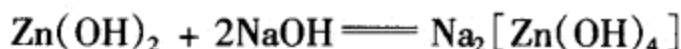
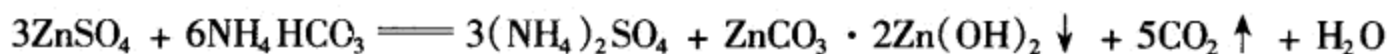
答 取任意一种溶液滴加到其他溶液中, 根据现象可判断:

可以产生棕红色沉淀并伴有气体产生的, 同时和另一物质产生白色沉淀的物质是 Na_2CO_3 , 则生成棕红色沉淀的是 FeCl_3 ; 能使产生两种白色沉淀的物质是 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 只能产生一种白色沉淀的物质是 Na_2SO_4 ; 无任何反应现象产生的是 KCl 。有关反应为



25. 在 ZnSO_4 溶液中, 加入适量 NH_4HCO_3 溶液后, 有沉淀产生, 同时放出气体, 为什么? 如果再加入过量的 NaOH 溶液, 为什么沉淀又消失(用化学反应式表示)?

答



26. 研究下列化学振荡: H_2O_2 与 KIO_3 在稀 H_2SO_4 溶液中的催化反应, 在一定条件下, 释放出 O_2 的速率以及 I_2 的浓度会随时间呈周期性的变化。其主要反应(离子方程式)为(1) $\text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2$; (2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

当系统中有过量的 H_2O_2 参与并含有淀粉指示剂时, 这种振荡能显示出蓝色和无色的周期性变化。请配平酸性溶液中进行的化学振荡(离子)反应(1)和(2), 并说明其中 H_2O_2 所起的作用。

答 (1) $2\text{IO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 12\text{H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ H_2O_2 所起的是还原作用

(2) $5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{IO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ H_2O_2 所起的是氧化作用



同步训练

一、单项选择题

1. 下列关于配合物的说法, 错误的是()。

A. 中心离子与配体靠配位键结合

B. 配位体是具有孤电子对的负离子或分子

C. 配位数就是中心离子结合的配位体个数之和

D. 配离子存在于溶液中, 也存在于晶体中

2. 在 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{en})]^-$ 中, 中心离子 Co^{3+} 的配位数是()。

A. 3 B. 4 C. 5 D. 6

3. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩为 1.7, 则中心离子的杂化轨道为()。

A. sp^3 B. d^2sp^3 C. dsp^2 D. dsp^3

4. 与氧反应能直接生成氧化物 $\text{M}_2\text{O}(\text{s})$ 的碱金属是()。

A. K B. Na C. Li D. K、Na、Li 均可以

5. 有些元素的卤化物具有水解性, 下列卤化物水解后不会产生沉淀的是()。

A. AlCl_3 B. SnCl_2 C. BiCl_3 D. PCl_3

6. 处理含汞离子的废水, 可选用的试剂是()。

A. 铁粉 B. NaCl C. Na_2SO_4 D. 通入 Cl_2

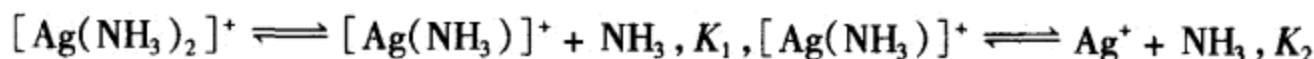
7. 下列几种氧化物氧化性最强的是()。

A. CO_2 B. GeO_2 C. SnO_2 D. PbO_2

8. 臭氧层对生物体的保护作用在于()。

A. 具有杀菌能力 B. 能吸收紫外线 C. 提供氧气 D. 防止热量散失

9. 在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中有下列平衡:



则其 K_1 为()。

A. $K_1 + K_2$ B. K_2/K_1 C. $K_1 \cdot K_2$ D. K_1/K_2

10. 在 $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$ 中, 配位原子、配位数的名称依次为()。

A. S, 2, 二硫氰根合铜(I) 离子 B. S, 4, 二硫氰根合铜(I) 离子
C. N, 4, 二异硫氰根合铜(II) 离子 D. N, 2, 二异硫氰根合铜(II) 离子

二、填空题

1. 配合物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的俗称是_____, 与 Fe^{3+} 溶液混合生成_____沉淀; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的俗称是_____, 与 Fe^{2+} 溶液混合生成_____沉淀; 两种沉淀的结构都是_____。

2. 三氯化一水·五氨合钴(III) 的化学式为_____, 碳酸一氯·一硝基·四氨合铂(IV) 的化学式为_____。

3. 变色硅胶的主要成分是_____, 新烘干的硅胶为_____色, 吸水后逐渐

变为_____色,这是因为其中含有_____,烘干硅胶应在_____℃进行。

4. 配离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的配位数为_____,杂化轨道类型为_____,空间构型为_____。

5. 常见磁矩有 0 B.M, 1.73 B.M, 3.88 B.M, 4.9 B.M, 5.92 B.M, 应用价键理论判定下列配离子的磁矩值:

- (1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (平面正方形) _____; (2) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (正八面体) _____;
(3) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (八面体) _____; (4) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (正八面体) _____。

三、判断题(对的打“√”,错的打“×”)

1. 一般来说,中心离子的电荷数对配合物的稳定性有影响,正电荷越高,与强碱配体形成的配合物越稳定。 ()

2. 已知 $K_f^\ominus[(\text{HgCl}_4)^{2-}] = 1.0 \times 10^{-16}$, 当溶液中 $c(\text{Cl}^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 $c(\text{Hg}^{2+})/c[(\text{HgCl}_4)^{2-}]$ 的比值为 1.0×10^{-12} 。 ()

3. 卤素单质中,因为 F_2 的氧化性最强,可以预测气态 F 原子的电子亲和能的绝对值最大。 ()

4. 对两种不同的离子晶体,比较其核间距大小即能判定其晶格能大小。 ()

四、简答题

许多金属在空气中都会形成氧化膜,哪些金属的氧化膜有保护作用,使金属不继续被腐蚀,为什么?



同步训练题答案

TONG BU XUN LIAN TI DA AN

一、单项选择题

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

二、填空题

1. 黄血盐 普鲁士蓝 赤血盐 滕士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{CO}_3$

3. 脱水硅酸凝胶 蓝色 粉红 CoCl_2 120 4. 2 sp 直线型

5.0 B.M 5.92 B.M 1.73 B.M 3.88 B.M

三、判断题

1. ✓ 2. ✓ 3. × 4. ×

四、简答题

答 钛、铬、铜、镍、铝等金属表面易形成致密而连续的氧化物膜,起到保护膜的作用。氧化膜要起到保护作用必须满足下列条件:①氧化膜的体积与氧化时所消耗金属的体积相近;②氧化膜的热膨胀系数和金属单质的热膨胀系数相差较小;③氧化膜质地紧密、热稳定性好。氧化膜的形成使金属不能进一步同氧和水作用,因而具有很高的稳定性,可保护金属不继续被腐蚀。



第7章 高分子化合物与材料



7.1 主要内容

7.1.1 重要的基本概念

单体与链节;平均相对分子质量与平均聚合度;多分散性;线型结构与体型结构;柔顺性;加聚与缩聚;玻璃态与粘流态;玻璃态化温度 T_g 与粘流化温度 T_f ;化学稳定性与老化;溶解与溶胀;交联与降解;树脂与塑料;热固性与热塑性;顺式异构体与反式异构体;正性光刻胶与反性光刻胶。

7.1.2 主要基本定律和原理

高分子化合物的命名原则;高分子化合物的相对分子质量 = 聚合度 \times 链节式量。

7.2 基本要求

7.2.1 熟练掌握

学习时应熟练掌握以下内容:

1. 了解高聚物的基本概念、命名和分类;
2. 了解高聚物的基本结构与重要特性(如弹性、塑性、机械性能、绝缘性及抗静电性、溶解性与保水性、化学稳定性与老化)。

7.2.2 正确理解

要正确理解:高分子化合物的合成反应及改性、回收再利用的方法;几种重要高分子材料(如塑料、橡胶、纤维及感光性高分子)和复合材料的性能及其应用。

7.2.3 一般了解

材料的未来与分子设计等内容,只作一般了解即可。



SHU HOU SI KAO TI JIE DA
书后思考题解答

1. 如何按主链结构和用途的不同对高聚物进行分类?

答 ● 按主链结构进行分类

(1) 碳链聚合物 主链完全由碳原子组成,如聚乙烯、聚氯乙烯;

(2) 杂链聚合物 主链除碳原子以外,还含有氧、氮、硫等杂原子,如聚己二酰己二胺;

(3) 元素有机聚合物 主链中无碳原子,而是由硅、硼、铝与氧、氮、硫、磷等组成,但侧链是有机基团,如聚二甲基硅氧烷;

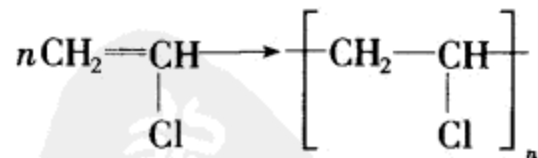
(4) 元素无机聚合物 主链和侧链均由无机元素组成,如聚二氯磷腈。

● 按用途进行分类

可以分为:塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂、功能高分子共六类。

2. 试举例说明缩聚反应和加聚反应有何不同?

答 (1) 加聚反应 由一种或多种单体相互加成,或由环状化合物开环相互结合成聚合物的反应称为加聚反应。例如:氯乙烯合成聚氯乙烯,反应式为



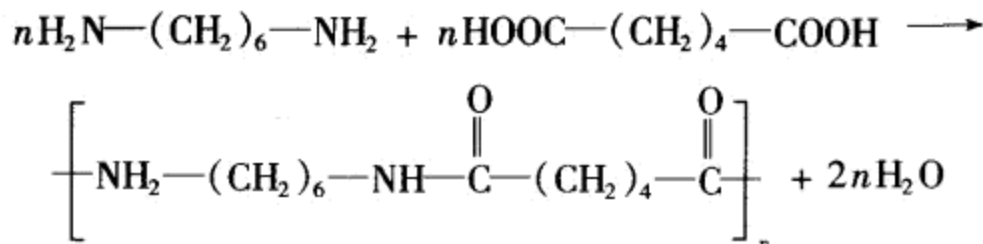
特点:① 加聚反应的所有单体都是带有双键或三键的不饱和化合物;

② 绝大多数是不可逆反应;

③ 增加反应时间,相对分子质量不会增大,但可增大单体的转化率。

(2) 缩聚反应 由一种或多种单体相互缩合生成高聚物,同时有低分子物质(水、卤化氢、氨、醇等)析出的反应称为缩聚反应。例如:己二酸和己二胺合成尼龙-66的反应,反应式为





特点:① 缩聚反应所用的单体都必须具有两个或两个以上的官能团;

② 缩聚反应是逐步进行、通过一连串的缩合反应来完成的,每一步缩聚反应都是可逆平衡反应;

③ 增加反应时间,相对分子质量增大,但单体的转化率几乎不变。

3. 加聚反应生成的是否都是碳链聚合物?举例说明。

答 不管是均聚物还是共聚物,从加聚反应的特点看,加聚反应的所有单体都是带有双键或三键的不饱和化合物,反应就是发生在这些不饱和键上,所以加聚反应生成的都是碳链聚合物。例子可见上题。

4. 线型非晶态高聚物有哪几种不同的物理形态?这与高聚物的链节运动和分子链运动有什么联系?

答 物理形态有三种,即:玻璃态、高弹态和黏流态。

当温度较低时,不足以使分子链节或整个分子链产生运动。此时高聚物呈现如玻璃体状的固态,称为玻璃态。随着温度升高到一定程度,链节可以自由地旋转,但高聚物的整个分子还是不能移动,此时在不大的外力作用下会产生相当大的可逆变形,当外力除去后,通过链节的旋转又恢复原状,这就是高弹态。当温度再继续升高,高聚物得到的能量足以使整个分子链都可以自由运动,从而成为可流动的粘液,这就是黏流态。

5. 说明 T_g 的含义和影响其高低的因素。

答 由高弹态向玻璃态转变的温度称为玻璃转化温度,用 T_g 表示。它是高聚物的一项重要性质,它的高低不仅可以确定该高聚物是适合做橡胶或是做塑料,而且还显示材料的耐热、耐寒性能。

6. 联系图 7.4(在教材中)说明用做塑料的高聚物,要求 T_g 值高一些有利;而用做橡胶的高聚物则要求其 T_g 值低一些有利。

答 由图 7.4(此图在教材中)可知,当 T_g 值越低, T_f 值越高,则这种高聚物处于高弹态,那么做橡胶时其耐热、耐寒性越好,性能越优良。 T_g 值高于室温的则适合做塑料, T_g 值低于室温的则适合做橡胶。

7. 说明 T_f 的含义。用做橡胶或塑料的高聚物是否应选择 T_f 值越低的越好?

答 由高弹态向黏流态转变的温度称为黏流化温度,用 T_f 表示。 T_f 值的高低

对于高聚物的加工成形有着十分重要的意义。一般讲, T_f 值越低对加工越有利, 但 T_f 值较低的高聚物的耐热性往往不好。所以做橡胶或塑料的高聚物不是 T_f 值越低的越好。

8. 高聚物的弹性、缩性, 与分子链的柔顺性、分子链之间作用力的大小有何关系? 温度能否影响高聚物的弹性、缩性?

答 玻璃转化温度 T_g 是高聚物链节开始旋转的最低温度。它的高低与分子链的柔顺性和分子链间的作用力大小有关。分子链的柔顺性越大, 分子链间的作用力越小, T_g 越低, 弹性越好。所以温度能影响高聚物的弹性、缩性。

9. 影响高聚物的机械性能的主要因素有哪些? 尼龙的强度与其分子链或链节结构有何联系?

答 影响高聚物的机械性能的主要因素有: 分子间的作用力大小、分子中极性基团的多少, 以及结晶、交联程度。分子间的作用力大, 分子中极性基团多, 结晶、交联程度大, 高聚物的机械性能就好。尼龙是由多种杂链单体, 通过各种官能团之间相互交联、缩聚形成的体型高聚物, 所以尼龙具有良好的机械性能。

10. 影响高聚物的电绝缘性的主要因素有哪些? 是否高聚物所含的基团极性越大, 则电绝缘性越差?

答 高聚物的绝缘性与分子的对称性及所含基团的极性大小等因素有关。分子对称性好、极性小, 高聚物的电绝缘性好。分子结构不对称且含有极性基团, 即分子的极性大, 高聚物的电绝缘性差。

11. 高聚物表面静电是怎样生产的? 怎样才能消除静电?

答 两种电性不同的物体相互接触或摩擦时, 会有电子的转移而使一种物体带正电荷, 另一种物体带负电荷, 这就是静电现象。对高聚物来讲, 一般是不导电的绝缘体, 电荷不易漏导, 静电现象极为普遍。不论在加工或使用过程中, 均可产生静电。消除静电的方法是加入抗静电剂, 防止电荷的积累。

12. 定性比较线型高聚物与体型高聚物(如橡胶硫化前后)、晶态高聚物与非晶态高聚物的溶解性。

答 在线型高聚物中有独立的大分子存在, 除了分子链可以运动外, 分子中以单键相连的两链节之间还可以保持一定的键角而旋转, 在外力的作用下会使分子链的形态改变, 引起物体外形的改变。但当外力除去后又恢复其原形态。这种倾向称为链的柔顺性。而在体型结构高聚物中没有独立的大分子存在, 因而没有柔顺性和相对分子质量的概念, 只有交联度的概念。

橡胶的硫化是一种交联反应, 借助化学键使线型高聚物连接成体型高聚物。橡胶硫化前后在弹性、强度、韧性等各方面性质都有很大的改进。

晶态高聚物中分子链做有规则的排列,分子间作用力较大,耐热性和机械强度比非晶态高聚物要大,有一定的熔点。非晶态高聚物的这些方面则都比晶态高聚物要差。就溶解性而言,一般线型高聚物在适当的溶剂中可以溶解,但体型高聚物由于交联作用,链间形成了化学键而增强了作用力,通常只发生溶胀而不溶解。晶态高聚物由于分子链堆砌紧密,分子链间作用力较大,溶剂分子难以渗入其中,因此其溶解比非晶态高聚物要困难。

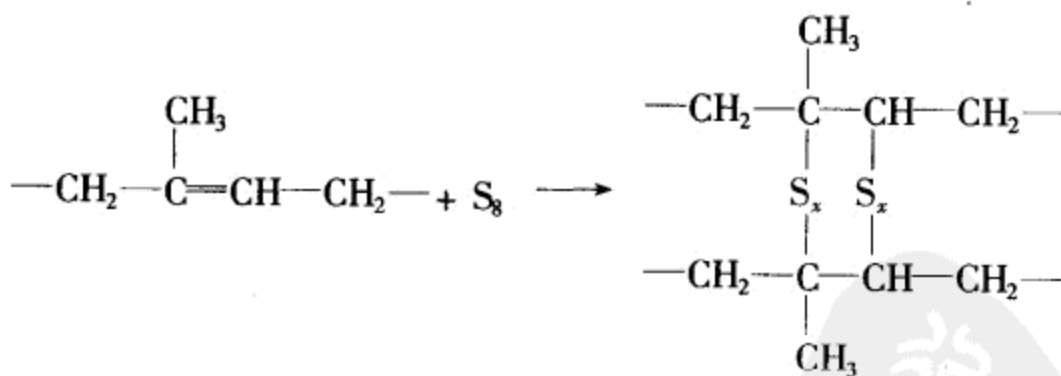
13. 高聚物的化学稳定性与老化是否有关?为什么丁苯橡胶、聚乙烯塑料等制品能耐酸,但是却不耐老化?

答 高聚物的化学稳定性通常是指高聚物对水、酸、碱、氧化等化学因素的作用所表现的稳定性。高聚物的老化是指其材料加工、储存和使用过程中,长期受化学、物理(热、光、电、机械等)以及生物(霉菌)因素的综合影响,发生裂解或交联,导致性能变坏的现象。高聚物的化学稳定性与老化是有关联的,一般讲高聚物有较好的化学稳定性,但也容易产生老化现象。丁苯橡胶、聚乙烯塑料等制品能耐酸,这说明了它们的化学稳定性;而老化可归结为高聚物链的交联和裂解,丁苯橡胶的老化正是由于交联作用导致由链型变为体型结构的。

14. 有机高分子材料改性的目的是什么?举例说明何为化学改性?何为物理化学改性?

答 高分子材料的改性是指通过各种方法改变已有材料的组成、结构,以达到改善性能、扩大品种和应用范围的目的。改性方法有化学改性和物理改性两种。例如:

(1) 化学改性 橡胶的改性



(2) 物理化学改性(掺和改性)

在原来单一的聚合物中掺加添加剂,如制塑料时就要加入增塑剂、抗氧化剂、着色剂、发泡剂、固化剂等。

15 题 ~ 19 题(略)。



1. 是非题(对的在括号内填“+”,错的填“-”号)

(1) 聚丙烯腈的结构(简)式为 $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$ ()

(2) 由加聚反应获得的均为碳链聚合物;由缩聚反应获得的均为杂链聚合物。 ()

(3) 在晶态高聚物中,通常可同时存在晶态和非晶态两种结构。 ()

(4) 任何线型非晶态高聚物在玻璃化温度以上均可呈现高弹性,因此都可作为橡胶来使用。 ()

(5) 对于碳链聚合物,链节结构不对称的高聚物可以是强极性的,也可以是弱极性的;但链节结构对称的高聚物一定是非极性的。 ()

(6) 不同于低分子化合物,高聚物的溶解过程通常必须先经历溶胀阶段。 ()

(7) 树脂与塑料为同义语,因此酚醛树脂就是俗称“胶木”的酚醛塑料。 ()

(8) 一种高聚物只能制成一种材料。例如聚氯乙烯只能用做塑料,不能加工成纤维。 ()

(9) 聚酰胺是指主链中含 $\begin{array}{c} \text{—N—C—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ 键的一类高聚物。 ()

(10) 离子交换树脂是一类不溶性的体型高聚物,它含有活性基团,可用于净化水。 ()

答 (1) - (2) - (3) + (4) - (5) +
(6) + (7) - (8) - (9) + (10) +

2. 选择题(将所有正确答案的标号填入括号内)

(1) 下列化合物中,可用来合成加聚物的是()。

(a) CHCl_3 (b) C_2F_4

(c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (d) C_3H_8

(2) 下列化合物中,可用来合成缩聚物的是()。

(a) CH_3NH_2 (b) HCOOH

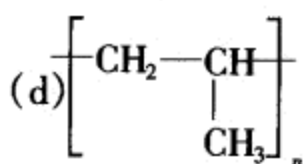
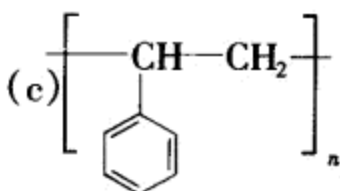


(3) 适宜选做橡胶的高聚物应是()。

- (a) T_g 较低的晶态高聚物 (b) 体型高聚物
(c) T_g 较高的非晶态高聚物 (d) 上述三种答案均不正确

(4) 下列高聚物中,分子链的柔顺性最小的是()。

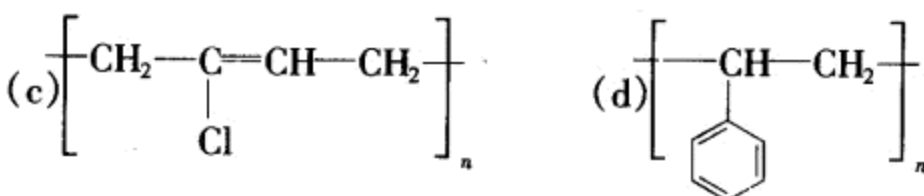
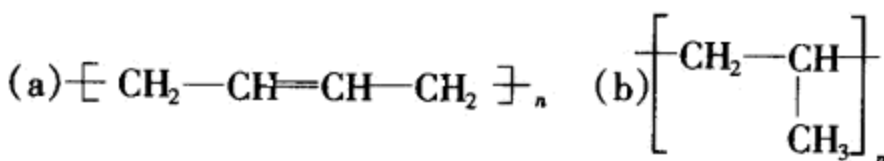
- (a) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ (b) $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$



(5) 通常符合高聚物溶解性规律的说法是()。

- (a) 若相对分子质量大则有利于溶解
(b) 相似者相溶
(c) 体型结构的高聚物比链型结构的要有利于溶解
(d) 高聚物与溶剂形成氢键有利于溶解

(6) 下列高聚物中,没有顺、反异构体的是()。



(7) 下列高聚物中,分子链之间能形成氢键的是()。

- (a) 尼龙-6 (b) 聚乙烯 (c) 尼龙-66 (d) 聚异戊二烯

(8) 经适度硫化处理后的橡胶,性能上得到改善的是()。

- (a) 塑性增加 (b) 强度增加 (c) 易溶于有机溶剂 (d) 耐溶剂性增加

(9) 下列有机高分子材料改性的方法中,属于化学改性的是()。

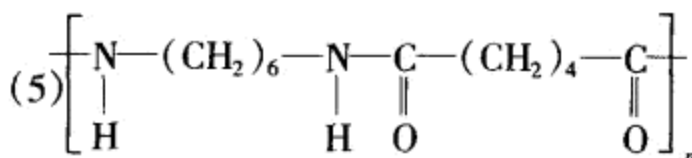
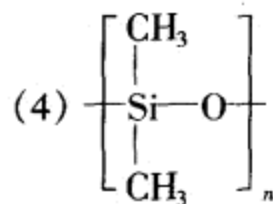
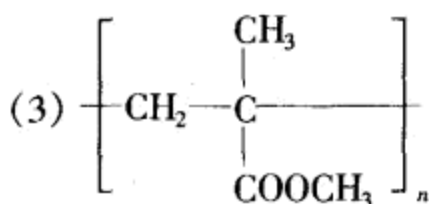
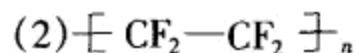
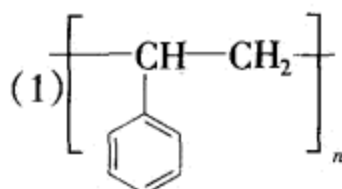
- (a) 苯乙烯-二乙烯苯共聚物经磺化制取阳离子交换树脂
(b) 苯乙烯-丁二烯、丙烯腈共聚成 ABS 树脂
(c) 丁苯橡胶与聚氯乙烯共混
(d) 聚氯乙烯中加入增塑剂

答 (1)(c) (2)(c)(d) (3)(d) (4)(b) (5)(b)
(6)(a) (7)(a)(c) (8)(b)(d) (9)(a)(b)

3. 填空题

- (1) 聚合物 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 的名称是_____, 其中 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ 是_____,
 n 是_____。合成此聚合物的单体的结构(简)式是_____。
- (2) 下列有机高分子材料中,由加聚反应制得的是_____;由缩聚反应制得的是_____。(选填下列标号)
- (a) 丁苯橡胶 (b) 有机玻璃 (c) 尼龙-1010 (d) 醇酸树脂
- (3) 高聚物的机械性能的主要指标有_____和_____等。通常来讲,高聚物分子链之间形成_____键、分子链中含有_____基团等,均有利增进其机械强度。
- (4) 聚苯乙烯是_____ (填“有”或“无”) 极性基团的,链节结构_____ (指是否对称) 的_____性高聚物(定性说明其是否有极性、极性强弱)。它可溶于_____等溶剂中(填溶剂名称)。
- (5) 纤维可分为_____和_____两大类。化学纤维又可分为_____和_____。
- (6) 纤维的高功能性是指_____、_____、_____或_____等。
- (7) 硅橡胶的链是由_____和_____两种元素的原子构成的。相对其他橡胶,既耐_____,又耐寒,抗氧化性能_____,生物相溶性_____是其优良特征。
- (8) 天然橡胶是由_____单体聚合而成,分为_____和_____两种构型聚合物。
- (9) 增塑剂如_____等,填料如_____等,都是对高聚物掺和改性的重要助剂。将_____与_____复合后,可获得金属基复合材料。
- 答 (1) 聚丙烯 链节 聚合度 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (2)(a)、(b) (c)、(d)
 (3) 机械强度 刚度、冲击韧性 氢 极性取代
 (4) 无 不是对称 弱极 苯、乙烯
 (5) 天然纤维 化学纤维 再生人造纤维 合成纤维
 (6) 抗静电 吸水性 阻燃性 渗透性
 (7) Si O 热 高 好 (8) 1,4 异戊二烯 顺式 反式
 (9) 邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类、脂肪族二元酸酯类、环氧化合物 碳酸钙、硅藻土、木粉 金属基体 增强材料
4. 命名下列聚合物,并根据其主链结构指出它们属于碳链聚合物、杂链聚合

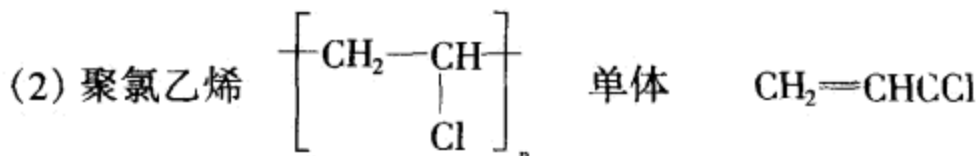
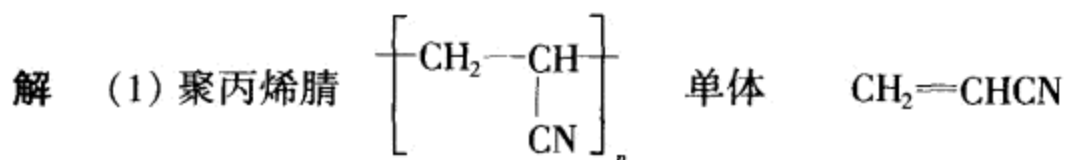
物、还是元素有机聚合物?



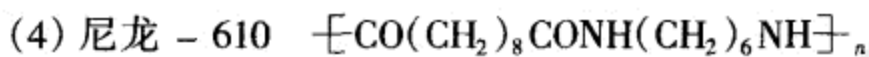
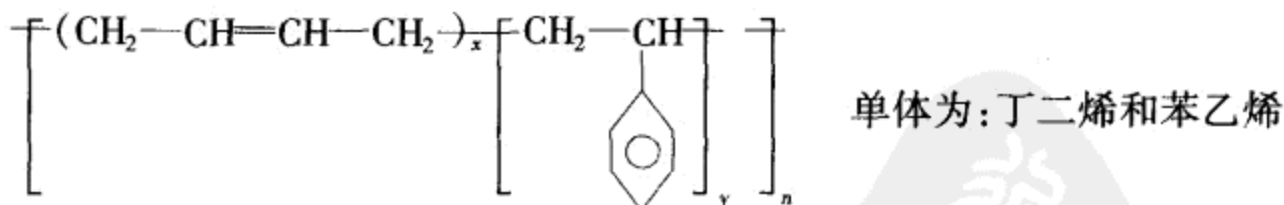
答 (1)、(2) 聚四氟乙烯; (3) 聚甲基丙烯酸甲酯, 为碳链聚合物; (4) 硅橡胶, 为还是元素有机聚合物; (5) 聚酰胺, 为杂链聚合物。

5. 写出下列高聚物的结构(简)式及合成它们的单体结构(简)式。

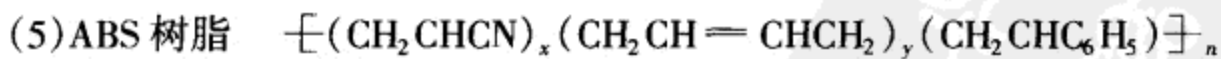
- (1) 聚丙烯腈 (2) 聚氯乙烯 (3) 丁苯橡胶 (4) 尼龙-610
(5) ABS 树脂 (6) 酚醛树脂 (7) 丁腈橡胶 (8) 聚乙烯醇肉桂酸酯
(9) 芳纶 1313



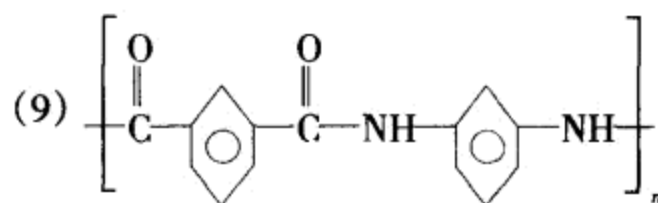
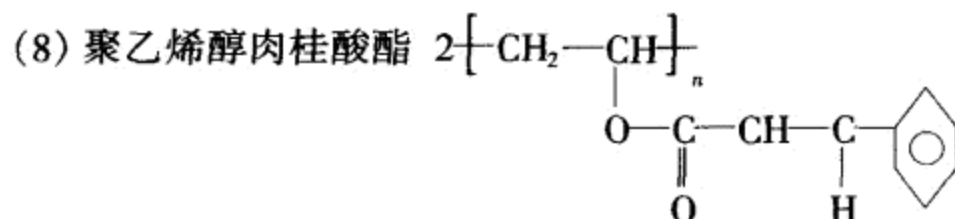
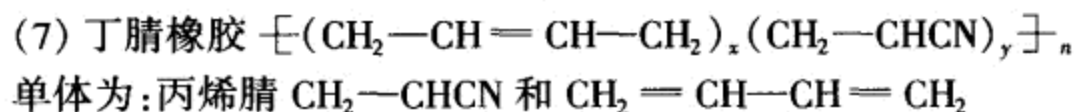
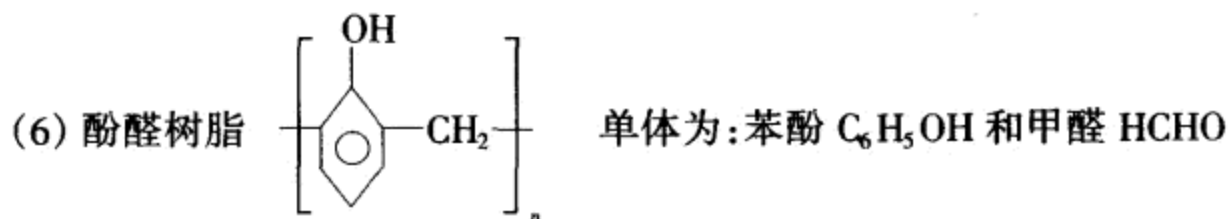
(3) 丁苯橡胶



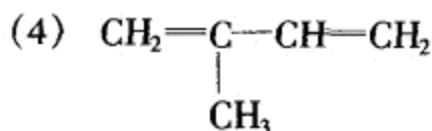
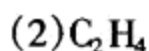
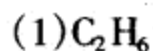
单体为: 癸二酰 $\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}$ 和己二胺 $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$



单体为: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$



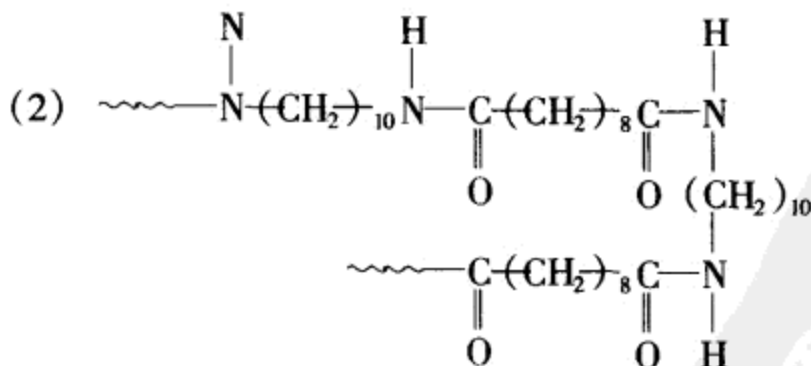
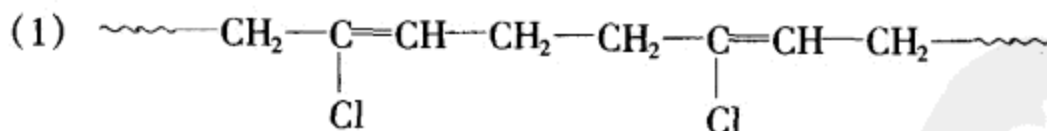
6. 试分别指出能否直接使用下列物质作为惟一的单体(原料)进行聚合反应?若能进行,则写出聚合产物的名称和结构(简)式。



答 (1) 不能; (2) 可以, 产物为聚乙烯, 结构式为 $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$; (3) 可以, 产物为链状多聚甲醛, 结构式为 $\text{HO}[\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$; (4) 可以, 产物为聚异戊二烯, 结构

式为 $\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$ 。

7. 下列结构的高聚物是由何种单体合成的? 并指出它们各可用于哪一类有机高分子材料?



(2) 链节式量为 97.0, 聚合度 $= \frac{100\ 000}{97.0} = 1\ 031$;

(3) 链节式量为 192.1, 聚合度 $= \frac{100\ 000}{192.1} = 521$ 。

10. 作为医用高分子材料, 应有哪些要求?

答 作为医用高分子材料, 应符合以下要求:

① 化学性能稳定, 对生理组织的适应性良好, 无毒; ② 无致癌性和生理排异性, 不导致血液凝固与溶血, 不产生新陈代谢的异常现象, 不引起生理机能的恶化与降低; ③ 耐生物老化; ④ 不因高压煮沸, 干燥灭菌, 药液等发生变质。

11. 回答下列问题:

(1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的柔顺性哪个较好, 为什么?

(2) 聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸丁酯的玻璃化温度哪个更高, 为什么?

(3) 尼龙—66 和芳香族聚酰胺的熔点哪个较高, 为什么?

答 (1) 后者的柔顺性更好一些。因为存在空间位阻的问题, 后者比前者多 2 个碳原子, 碳链加长空间位阻要小一些。

(2) 前者 T_g 值要高一些。道理同上, 其前者空间位阻大, 柔顺性差, T_g 值升高。

(3) 后者熔点较高。因为引入芳环可以提高热稳定性。

12. 分别举一个日常生活中应用正性光刻胶和负性光刻胶的例子。

答 在冲洗相片的过程中, 当用适当溶剂(显影液)冲洗时, 未感光部分被冲洗下来, 而感光部分因不溶解而保留下来, 结果得到与底片相反的图像(称为负图像)。这类光刻涂层材料称负性光刻胶。

而邻重氮醌不溶于稀碱液, 当经光照后, 放出氮气, 变成烯酮经水解后可生成羧基, 从而使高分子溶于稀碱中, 正性光刻胶就属于这一类, 受光照的部分溶于显影液(稀碱液), 而未受光照部分则保持不变, 显出图像, 称为正图像。正、负性光刻胶可以用于制造集成电路、照相底片、印刷、激光光盘等很多方面。

13 题 ~ 16 题(略)。



同步训练题

一、单项选择题

1. 下列关于高聚物的说法正确的是()。

- A. 聚合物都是一类组成复杂的物质
 B. 同一种聚合物相对分子质量相同
 C. 在体型高聚物中, C 与 C 之间是共价键, 链与链之间是共价键、范德华力和氢键
 D. 体型高聚物为块状, 而线型高聚物为线状
2. 用做绝缘材料的有机高聚物, 要求它的()。
 A. 极性越大越好 B. 极性越小越好 C. 与分子的极性大小无关 D. 任何材料均可
3. 适合于做橡胶的高聚物应当是()。
 A. T_g 较低的晶态高聚物 B. T_g 较低的非晶态高聚物
 C. T_g 较高的晶态高聚物 D. T_g 较高的非晶态高聚物
4. 下列高分子化合物可作为高频绝缘材料的是()。
 A. 酚醛树脂 B. 有机玻璃 C. 聚四氟乙烯 D. 聚氯乙烯
5. 下列哪种物质性质说明被测物质是分子固体()。
 A. 易破碎薄片 B. 熔点低于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$
 C. 容易形成纤维 D. 不形成晶体
6. 己内酰胺是()。
 A. 合成聚酯的单体 B. 合成橡胶的单体
 C. 合成尼龙-6 的单体 D. 蛋白质的水解产物
7. 下列哪种物理性质说明被测物质是无定形固体()。
 A. 易破碎薄片 B. 熔点低于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ C. 容易形成纤维 D. 不形成晶体
8. 关于高聚物的物理性质的关系的说法正确的是()。
 A. 线型高聚物一般具有较好的弹性 B. 线型高聚物都不具有弹性
 C. 高聚物也可能完全结晶 D. 高聚物中结晶度越大的强度越小
9. 由于肽键 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 在紫外线作用下很不稳定, 因此凡是含有肽键的蛋白质纤维对日光的稳定性均很不好。依此可推测下述合成纤维中, 耐光性也较差的是()。
 A. 聚酯纤维, 如涤纶 B. 聚乙烯醇纤维, 如维纶
 C. 聚丙烯腈纤维, 如腈纶 D. 聚酰胺纤维, 如锦纶
10. 下列有机高分子材料中, 电绝缘性能最好的是()。
 A. 聚氯乙烯 B. 聚苯乙烯
 C. 聚乙烯 D. 聚甲基丙烯酸甲酯

二、填空题

1. 从高聚物的结构(几何形状)看, 高聚物可分为_____和_____两种结

构,适合于做橡胶的就为_____高聚物,而适合于做结构材料的应为_____高聚物。

2. 聚合物的重复单元称为_____,单元与单元之间是通过_____连接的,重复单元的数目称为_____。

3. 下列高聚物的单体分别是:聚乙烯醇_____;腈纶_____。

4. 苯乙烯与丁二烯反应后的产物是_____。

5. 光导纤维是一种具有_____能力的光学材料,其中心是高折射率的超纯石英或特殊光学玻璃制成的晶莹细丝,即_____。

三、判断题(对的打“√”,错的打“×”)

1. 有机高聚物的三态是指玻璃态、高弹态和黏流态。 ()

2. 聚合物一般都是通过加热成型的,因此成型后的聚合物材料也可通过再加热后重新定型。 ()

3. 聚乙烯是由乙烯聚合而成,聚碳酸酯是由碳酸酯聚合而成。 ()

4. 热固型塑料,一旦加热固化后,再加热就不能重新软化。 ()

5. 胶黏剂的胶黏作用主要是由于胶黏剂与被黏物分子在界面上接触并产生分子间力。 ()



同步训练题答案

TONG BU XUN LIAN TI DA AN

一、单项选择题

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

二、填空题

1. 线型 体型 线型 体型 2. 链节 共价链 聚合度

3. 乙烯醇 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ 丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$

4. 丁苯橡胶 5. 传导光波 纤维芯

三、判断题

1. √ 2. × 3. × 4. √ 5. ×

第 8 章 生命物质与人体健康



8.1 主要内容

8.1.1 重要基本概念

不对称碳原子与对映异构;氨基酸与蛋白质、酶;肽键与核苷酸;DNA 与 RNA;DNA 双螺旋结构;基因与基因突变;中心法则与 DNA 重组技术;逆转录;癌基因与基因治疗;常量元素与微量元素。

8.1.2 主要基本定律和原理

中心法则;DNA 重组技术。

8.2 基本要求

8.2.1 熟练掌握

学习时应熟练掌握以下内容:

1. 了解氨基酸、蛋白质、酶的结构和特性;
2. 了解核糖核酸、脱氧核糖核酸的组成与结构, DNA 复制机制与基因表达;了解生命科学中的基因突变、DNA 重组技术、基因工程、中心法则等近代新概念。

8.2.2 正确理解

要正确理解:一些对人类危害较大的疾病的防治方法及治疗癌症、心血管病、艾滋病的一些新方法、新技术;生命元素的主要生理功能及其与人体健康的关系,

平衡膳食的组成。

8.2.3 一般了解

毒品种类及危害等内容,只作一般了解即可。



SHU HOU SI KAO TI JIE DA
书后思考题解答

1. 什么是必需氨基酸,成人和儿童各有多少种必需氨基酸,分别是什么?

答 必需氨基酸对于儿童有 10 种:苏氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、赖氨酸、精氨酸、组氨酸。前八种为成人所必需。

2. 举例说明什么是手性分子和构型异构?

答 例如丙氨酸 A 和 B(见图 8-1), A 和 B 的区别就在于 A 的氨基朝右, H 朝左,而 B 正好相反。像 A 和 B 这样由于基团在空间的排列方式不同所引起的异构称构型异构。A 中 NH_2 朝右称 D-构型, B 中 NH_2 朝左称 L-构型。其他的 α -氨基酸也有 D-构型和 L-构型之分。但天然存在的氨基酸均为 L-构型。如果在 A 和

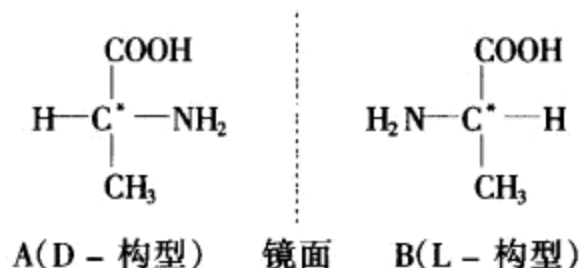


图 8-1

B 之间放一面镜子, A 和 B 正好呈“实物和镜像”关系,但不能重叠在一起。就像人的左右手一样,这种实物和镜像不能重合的性质称手性,具有手性的分子称手性分子或不对称分子。A 和 B 又称对映异构体。自然界中很多分子都是手性分子,而且化合物是否具有生理活性,与其分子的构型有很大关系。

3. 蛋白质常见的二级结构主要有几种? α -螺旋结构是靠什么形成的?

答 蛋白质常见的二级结构是按一定方式折叠盘绕起来形成特有的空间结构,其中最重要的是 α -螺旋和 β -折叠。

α -螺旋是由同一条主链上一些氨基酸残基上的羰基 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 与邻近氨基酸残基上的氨基(—NH)之间形成氢键($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H—N}$)而形成的。氨基酸侧链上的 R-基指向螺旋外边,这种 α -螺旋是右手螺旋,和普通的螺丝钉的方向一样,每隔 3.6 个氨基酸残基螺旋上升一圈,螺旋每上升一圈相当于向上平移 0.54 nm。

并不是所有的氨基酸都能形成 α -螺旋。一般来讲,侧链不太大且不带有电荷或极性基团时,比较容易形成稳定规则的螺旋。羊毛中的 α -角蛋白中大部分为 α -螺旋结构。羊毛纤维拉伸时, α -螺旋区域氢键断裂,但由于-S-S-桥的存在,限制了拉伸的程度,除去外力后,重新生成氢键,纤维又恢复原状,因此 α -角蛋白具有弹性。

4. 蛋白质的三级结构是怎样形成的?

答 在二级结构的基础上,肽链进一步盘绕、折叠形成的不规则的特定的空间结构,称蛋白质的三级结构。例如肌红蛋白的结构,它是哺乳动物肌肉中储氧的蛋白质。

5. 什么是“诱导契合模型”?什么是“锁与钥匙模型”?

答 在生命活动中,新陈代谢以及生物体内的一切化学变化都是在酶的催化下进行的,可以说没有酶,生命就不能延续下去。酶有两个主要的特点:①强大的催化能力;②高度的专一性。酶催化反应速率比与其相似的非酶催化反应速率高 $10^{10} \sim 10^{14}$ 倍。换句话说,五秒内能完成的反应,若无酶时就需要1500年才能完成。酶的高度专一性催化机制可以用“锁和钥匙模型”来解释。

由于酶分子的空间结构可以使酶分子形成特定形状的空穴,称为活性中心,犹如锁一般;而与酶的空穴形状互补的底物分子(反应物)犹如钥匙,底物分子专一性地楔入到酶的空穴中形成酶-底物复合物。同时,酶催化反应物生成产物,然后产物离开酶的活性中心,酶继续催化另一分子底物的反应(图8-2)。

酶既可以催化一个反应的正反应,也可以催化其逆反应。这种现象用上述“锁与钥匙模型”就无法解释,但用“诱导契合模型”则能说明之。它解释为:酶分子的活性中心不是刚性、僵硬的,而具有一定的柔性,当底物分子邻近酶时,酶分子的空间结构受底物的诱导,使其发生有利于底物结合的变化,最终形成酶-底物复合物(图8-3)。X射线衍射分析结果证明,绝大多数酶与底物结合时,确有显著的空间结构变化。

6. 简要说明DNA的复制过程。

答 DNA在复制时,首先是组成双螺旋的二条链先拆分成两条单链,以DNA单链为模板,按照碱基互补原则合成出一条互补的新链,这样新形成的两个子代DNA分子就与原来DNA分子的碱基顺序完全一样。在此过程中,每个子代双链DNA分子中

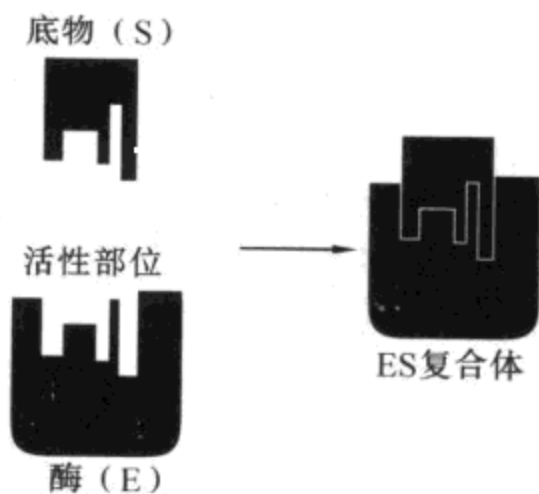


图8-2 底物与酶相互作用的“锁与钥匙模型”

都有一条来自母代 DNA, 另一条则是新合成的。这种复制方式称作半保留复制。

7. 说明 RNA 和 DNA 在组成和结构上有什么差别。

答 沃森(Watson)和克里克(Crick)于1953年首先提出了DNA双螺旋结构: DNA分子是由两条反平行的多聚脱氧核苷酸链围绕同一个中心轴构成的双螺旋结构。

RNA的核糖比脱氧核糖多一个 $2'$ -位羟基。由于核糖 $2'$ -位上的羟基伸入到分子密集的部位, 结果造成RNA不像DNA双股螺旋那样, RNA是单链分子(单多聚核苷酸链), 分子中并不严格遵守碱基配对。经常遇到的RNA结构是一条单链在分子的某一段或几段具有两股互补的排列, 其他区域则以单股形式存在。

8. DNA 的双螺旋结构是怎样形成的?

答 DNA 双螺旋结构, 在研究核酸的成分时, 测定 DNA 水解后得到的碱基含量时发现, 腺嘌呤和胸腺嘧啶, 鸟嘌呤和胞嘧啶的比例都是 $1:1$, 这就提示了在这两对碱基中, 两个碱基是互补的。根据 X 射线衍射研究以及各碱基的性质, 沃森(Watson)和克里克(Crick)于1953年首先提出了DNA双螺旋结构: DNA分子是由两条反平行的多聚脱氧核苷酸链围绕同一个中心轴构成的双螺旋结构, 磷酸基与脱氧核糖在外侧, 彼此间通过磷酸二酯键相连, 形成 DNA 的骨架, 碱基层叠于螺旋内侧, 两条链上的核苷酸碱基两两配对, 即一条链上的 A 与另一条链上的 T 之间通过两个氢键配对, 同时 C 与 G 之间通过三个氢键配对, 这种碱基的互相匹配的情形称碱基互补。配对的碱基平面与螺旋纵轴相垂直, 碱基之间堆积距离为 0.34 nm , 双螺旋直径为 2 nm 。顺轴方向, 每隔 0.34 nm 有一个核苷酸, 两核苷酸夹角为 36° , 因此沿中心轴每旋转一周有10个核苷酸, 每隔 3.4 nm (即螺距高为 3.4 nm)重复出现同一结构。

9. 什么是基因和基因表达? 基因表达遵循什么法则?

答 所谓基因就是控制生物性状的遗传物质的功能单位和结构单位, 是有遗传效应的 DNA 片段。它的生物功能主要是通过蛋白质来体现的, 因此基因也就是决定一条完整的蛋白质或肽链的 DNA 片段。每个基因中可以含有成百上千个脱氧核苷酸。基因的核苷酸排列顺序不同, 以致控制合成蛋白质的不同而产生的。所以, 基因的 DNA 排列顺序代表遗传信息。

从 DNA 到蛋白质的过程称为基因表达。基因中蕴藏的遗传信息, 通过转录生成信使 RNA, 进而翻译成蛋白质, 这就是生物学中的“中心法则”。

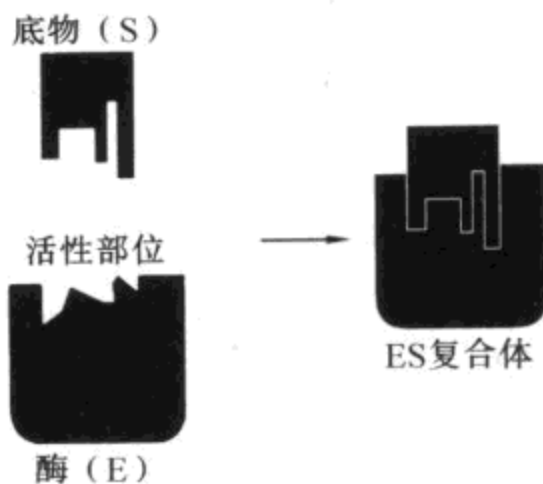


图 8-3 底物与酶相互作用的“诱导契合模型”



10. 什么是 DNA 重组技术?

答 所谓重组 DNA 技术是指将不同的 DNA 片段(如基因等)按人们的设计方案,定向连接起来,并在特定的受体细胞中,与载体一起得到复制与表达,使受体细胞获得新的遗传特性。重组 DNA 技术的发现导致了基因工程的产生。

11. 什么是人类基因组计划,主要任务是什么,有何重要意义?

答 人类基因组计划是 1990 年前后开始实施的,是由美、日、德、法、英等五个国家共同参与的一项旨在破解人类染色体约 30 亿对碱基对遗传信息的科研计划,是 20 世纪投资最大的科研计划之一。1999 年 9 月,我国积极加入这一研究计划,负责测定人类基因组全部序列的 1%。因此,我国成为 6 个参与国中唯一的发展中国家,表明我国在基因组学研究领域已达到国际先进水平。

人类基因组计划的内容分为两方面:一是生命科学范畴的科研目标,将人类全部遗传信息表达在四张图中——遗传图、物理图、序列图和基因图;二是由此计划带来的公共卫生、教育、医疗等领域所涉及的伦理学和法学等的研究。

人类基因组计划实施以来,进展十分迅速,按原计划将于 2005 年完成全序列测定的任务提前到 2003 年以前。据中国科学院 2001 年 2 月 12 日报道,人类基因组由 31.647 亿个碱基对组成,共有 3 万至 3.5 万个基因。而且“人类基因组工作框架图”已经公布。

2001 年 8 月 26 日国际人类基因组计划中国部分“完成图”提前两年完成。

同时科学家发现,实施人类基因组计划仅仅是认识人类自身的开始,面临的新的问题是如何解释人类基因组中遗传信息的功能问题,从而提出了“后基因组计划”。该计划将从分子水平阐明生命活动的本质,从序列基因转移到结构基因和功能基因。“后基因组计划”的最为直接的结果是许多遗传病的发病机制将被阐明,制药工业将针对不同的疾病生产出行之有效的药物。届时,癌症、艾滋病等将不再是不治之症。

12. (略)

13. 哪些因素会引起人类癌症?举出三个日常生活中常见的致癌化学物质。

答 引起人类癌症的因素很多,有物理的(包括紫外线、X 射线、电离辐射)、化学的和生物的(包括某些化学试剂,病毒感染)。日常生活中常见的致癌化学物质现已定论的有 30 多种,如黄曲霉素、亚硝胺、多环芳烃中的 2,3-苯并芘等。

14. 什么是人类基因治疗?

答 基因治疗是把外源基因导入本身基因有缺陷或缺失的靶组织中,并使外源基因在靶组织细胞中正常表达,是一种在分子水平上直捣“病根”的治病方法。

15. 什么是生命元素?人体有多少种主要生命元素,它们的功能是什么?

答 人体内约含有 60 多种元素。生命元素(亦称生物元素)是指在活的有机体

中维持其正常的生物功能所不可缺少的。没有它们,机体将不能进行正常的生命活动。生命元素按含量多少可分为常量(或组成)元素和微量元素。构成生物体的碳、氢、氧、氮、磷、硫、氯,和钠、镁、钾、钙等11种为必需常量元素,约占体重的99.25%。通常,将含量低于0.01%的元素称微量元素。目前已被公认的必需微量元素有14种,它们是铁、碘、锌、铜、钴、铬、锰、钼、硒、镍、锡、硅、氟和钒。

16. 逆转录病毒在人体内是如何进行繁殖的?

答 在逆转录病毒中含有逆转录酶。通常转录过程中遗传信息的流向是从DNA到RNA, DNA为模板。但在有些病毒中是以RNA为模板,按照RNA分子中的核苷酸顺序合成DNA,这种过程称逆转录。逆转录是在逆转录酶(RNA指导的DNA聚合酶)的催化下进行的。

17. 人们应如何预防心血管疾病?

答 心血管病不同于基因病,它可通过饮食和运动得以预防。

① 限制过量饮食,适当运动,减轻体重。过于肥胖也会引起心血管病。有文献报道,体重指数[体重(kg)/身高平方米(m^2)]在22时心血管发病率最低。

② 改善膳食结构,减少钠盐摄入和膳食中的脂肪,限制饮酒、禁止吸烟,增加优质蛋白质的饮食。一般来说,低于能量供给标准的膳食较为适宜,脂肪应控制在总热量的20%~25%以下。多食鱼类蛋白;每天钠盐的摄取量控制在3~5g,增加钙盐和钾盐的摄入,多食蔬菜、水果和茶叶,最好不饮酒,有饮酒习惯的人,每天最多不应超过50 ml(50 g)。

③ 劳逸结合,增强健康意识,提倡健康的生活方式,加强体能的锻炼,每天运动时间应持续30~60 min,定期检查身体。

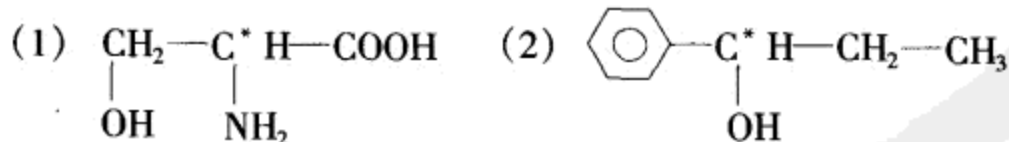
18题~19题(略)。

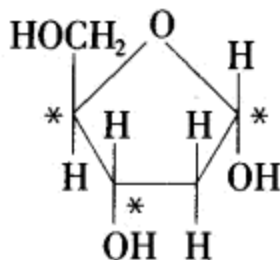
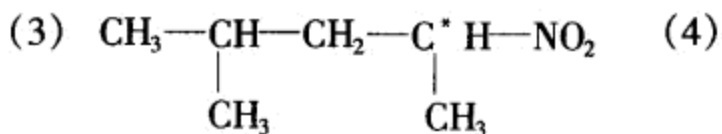


1. 组成蛋白质的氨基酸有多少种,它们的结构有什么特点?

答 组成蛋白质的氨基酸常见的有20种。它们的结构特点是:都具有两个特定的官能团,即 $-NH_2$ 和 $-COOH$ 。

2. 从下列化合物中找出不对称碳原子,并在其右上方以*标出。



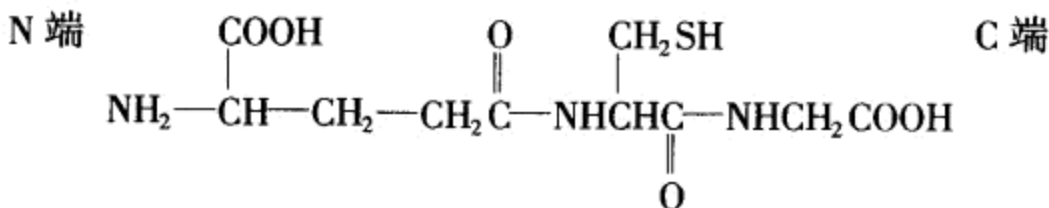


解 已标在题中。

3. 画出肽键的结构并说明肽键在蛋白质中的作用。

解 肽键的结构为： $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$

例如, 谷胱甘肽三肽结构:



蛋白质是由许多氨基酸残基通过肽键相连而成的天然高分子物质。肽键起到连接氨基酸的作用。

4. 什么是蛋白质的一级结构, 它与蛋白质的空间结构有什么关系?

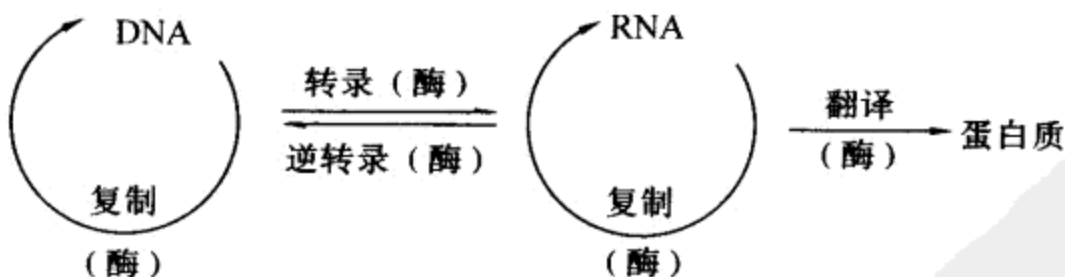
答 氨基酸的连接方式和排列顺序就是蛋白质的一级结构。蛋白质分子在空间并不是以链型形式存在, 而是按一定方式折叠盘绕起来形成特有的空间结构(称为二级结构)。

5. 酶催化反应有什么特点?

答 酶催化反应的特点是催化效率高, 有强大的催化能力; 高度专一性, 反应机理复杂。

6. 什么是遗传信息中的“中心法则”?

答 基因中蕴藏的遗传信息, 通过转录生成信使 RNA, 进而翻译成蛋白质, 这就是生物学中的“中心法则”。可表示为



因此, 我们说 DNA 控制着蛋白质的合成。

7. 某一基因片段的序列为 $\cdots\text{UCU} - \text{CAA} - \text{AAA} - \text{GCC} - \text{CGU} - \text{GUA}\cdots$ 。请根据遗传密码字典写出该基因片段所对应的产物多肽片段的氨基酸序列。

解 丝氨酸 - 谷酰胺 - 赖氨酸 - 丙氨酸 - 精氨酸 - 缬氨酸

或记为 Ser - Glu - Lys - Ala - Arg - Val

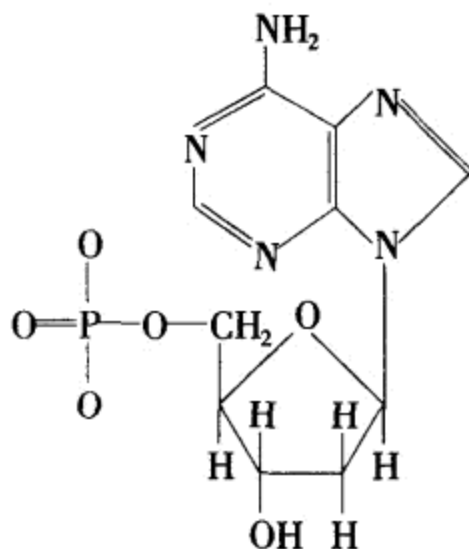
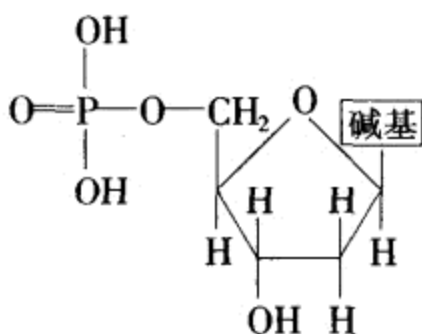
8. 维持 DNA 二级结构的作用力是什么?

答 DNA 的二级结构是一种双螺旋结构,称为 Watson-Crick 双螺旋。它是由多聚核苷酸链内或链之间通过氢键、碱基堆积(疏水作用)等弱的作用力折叠卷曲而成的构象。

9. 写出 5' - 脱氧核糖核苷的结构通式和 5' - AMP 的结构式。

解 5' - 脱氧核糖核苷的结构通式

5' - AMP 的结构式为



10. 选择题

(1) 下列物质中属致癌物质的是()。

(a) 苯并芘 (b) 谷氨酸 (c) 谷胱甘肽 (d) 亚硝酸铵

(2) 下列物质中属于毒品的有()。

(a) 赖氨酸 (b) 黄曲霉素 (c) 海洛因 (d) 冰毒

(3) 下列说法中正确的是()。

(a) 癌基因是生物体本身不具有的

(b) 通过基因工程技术可将抑癌基因引入生物体内抑制细胞癌变

(c) 因胆固醇能引起高血压、动脉粥样硬化等疾病,因此它对人体没有价值的

(d) 氟可以防止龋齿,所以食用越多越好

(e) 硒能治疗克山病和大骨节病,所以人应尽可能多补充它

答 (1)(a)(d) (2)(c)(d) (3)(b)

11. 填空题

(1) 蛋白质是由_____通过_____键组成的天然高分子化合物。其二级结

构主要有_____。蛋白质具有生理活性主要是由_____结构决定的。

(2) 通常转录过程中遗传信息的流向是从_____到_____,以_____为模板。但艾滋病病毒的遗传信息流向是从_____到_____,以_____为模板。

(3) DNA的复制方式为_____。每个子代双链 DNA 分子中,有一条来自_____ DNA,另一条则是_____。

(4) 酶工程的主要研究内容有_____,_____,_____,_____等。

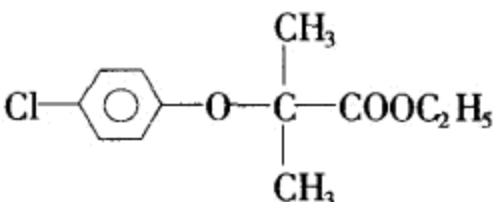
(5) 平衡膳食的目的是使人得到_____。


答 (1) α -氨基酸残基 肽 α -螺旋 高级

(2) DNA RNA DNA RNA DNA RNA (3) 半保留复制 母代 新合成的

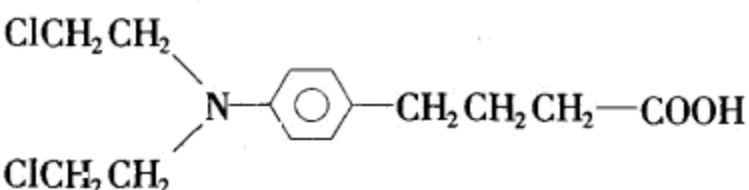
(4) 酶的制备 酶和细胞的固定化 酶反应器的设计和放大 反应条件的设计和優化 (5) 合理而充分的营养

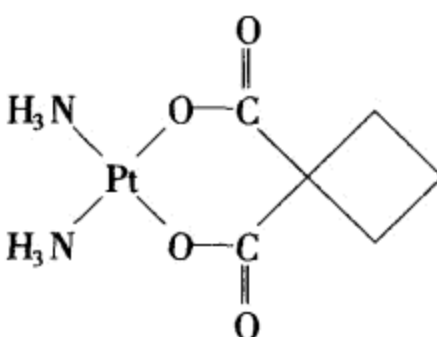
12. 举出几个治疗心血管病的药物,并写出其结构式。

答 (1) 氯贝丁酯,结构式为 

(2) 普鲁卡因胺,结构式为 

13. 举出几个治疗癌症的药物,并写出其结构式。

答 (1) 苯丁酸氮芥,结构式为 

(2) 卡铂,其结构式为 

14. 平衡膳食的组成是什么?

答 有四个方面:(1) 谷类、薯类和杂粮;(2) 动物肉类和豆类;(3) 蔬菜类和水果类;(4) 油脂类。

15. 写出几种毒品的结构,并说明其危害。

答 (1) 冰毒 甲基苯丙胺俗称“冰毒”。“冰毒”可造成精神偏执,行为举止咄

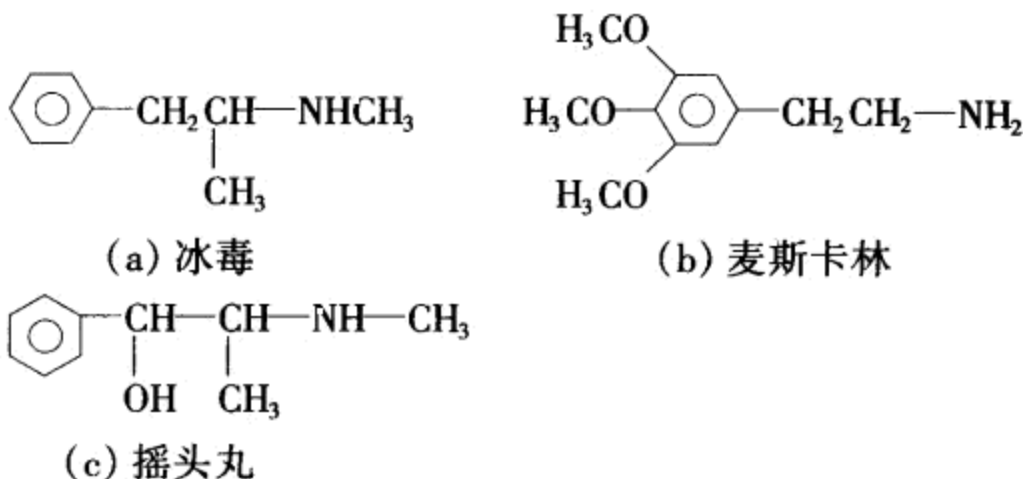
咄逼人,并引发反社会及性暴力倾向,还可引起吸服者失眠、幻觉、情绪低落,同时严重损害内脏器官和脑组织,严重时导致肾功能衰竭及精神失常,甚至造成死亡。致幻作用强,吸食后毒性发作快,容易使人上瘾。称为毒品之王。

(2) 麦斯卡林 它是一种致幻剂,使人产生强烈而且清晰的视幻觉。

(3) 摇头丸 亚甲二氧基甲基苯丙胺,简称 MDMA,俗称“迷魂药”,是一种中枢神经兴奋剂,兼有致幻作用的毒品。摇头丸常在歌舞厅等娱乐场所出现。服用后会使人极度亢奋,可引起幻觉、幻视、眩晕、空间定向力障碍,使人极度兴奋、摇头不止,可造成行为失控引发治安问题。滥用摇头丸可导致精神障碍,损害脑功能,影响思维和记忆。

MDMA 的中毒表现有:诱发心脏病发作(如室颤、心律失常、心肌缺血)致死,导致高热综合征,包括代谢性酸中毒、弥漫性血管性凝血,急性肾功能衰竭中毒性肝炎导致肝功能衰竭;多种毒品合并滥用过量中毒;毒性作用下精神失常和意外。

它的化学结构如下所示。



16. 举出几个实例说明基因工程技术对人类的贡献[提示:可参阅教材提供的参考文献(48)]。

答 基因工程在生命科学的基础研究和应用方面有着巨大的价值,其成果将更深入地介入到我们的生活之中,将为人类做出更大的和越来越广泛的贡献。当前基因工程已越来越广泛地应用于医、农、牧、渔、环保和能源等行业。研究成果最显著的是基因工程药物,转基因植物的研究也取得了喜人的成果。现举例说明其对人类的贡献。

(1) 基因工程药物。它是当前研究最活跃和发展最快的领域,主要是指活性多肽(如激素、神经多肽、淋巴因子、凝血因子等)、疫苗(原则上由病毒和细菌引起的疾病均可用基因疫苗预防)和 DNA 药物(约有 5 000 种基因病包括肌肉萎缩、血友病、癌症、艾滋病、糖尿病、心血管病等均可用 DNA 药物治疗)等。例如,德国已有近 70 种基因药物通过了销售许可,如治疗糖尿病的胰岛素、抗肝炎疫苗,以及治疗贫血的促红细胞生素等。

(2) 转基因植物。几乎所有主要农作物包括水稻、小麦、玉米、马铃薯等都可以进行转基因操作,除用以提高植物抗性、改良品质、提高单产外,还可作为生物反应器生产有用的化合物(如生产人类需要的抗体或疫苗、奇花异草、清污植物、高产油植物等)。

如我国已于2002年12月13日宣布在世界上率先完成了第一张水稻基因精细图,同时这也是世界上第一张农作物基因图。我们可以根据这些基因功能利用基因工程对大米进行改造、改良。水稻基因组(共6万多个基因,4.4亿个碱基对)的价值,不仅在于水稻是全球约30亿人的主食,地球上最重要的谷物,还在于它是研究同为禾本科的玉米、小麦、大麦、高粱和甘蔗等其他作物的理想模型。

(3) 转基因动物。既可以培育优良品种,获得经济效益,又可以通过转基因动物生产某些药物和珍稀蛋白质等,并已取得了显著的成效。现已获得了转基因兔、转基因羊、转基因猪、转基因牛、转基因鸡和转基因鱼等多种转基因动物。如将牛的基因导入猪体内,由此获得的转基因猪生长快、个体大、瘦肉率高、饲料利用率高,给养猪业带来丰厚的经济效益。2002年3月从牛耳朵细胞克隆出一批牛,产奶量高达37 000磅/年(我国奶牛只产奶3 000磅/年,1磅约为0.45 kg)。

(4) 其他方面。如酶制剂工业、食品工业、化学与能源工业及环境保护等方面也已显示出巨大的活力。

17. 基因突变一般来说都是有害的,但人类进化也要靠基因突变,在一定程度上基因突变也是有利的。举例说明基因突变的益处。(提示:可参阅教材提供的参考文献[48])

答 基因突变是指基因结构的改变引起生物体性状的变化。基因突变是生物变异的主要原因,是生物进化的主要因素。虽然一般来说,基因突变是有害的,但少数基因突变是有利的。如植物的抗病性突变,耐旱性突变;微生物的抗药性突变等,都是有利的。此外,转基因也是基因突变,是人工利用生物技术有目的地改造基因。如转基因食品,是利用生物技术,将某些生物的基因转移到其他物种中去,改造生物的遗传物质,使其在性状、营养品质、消费品质等方面向人类所需要的目标转变。以转基因生物为直接食品或为原料加工生产的食品即为转基因食品。如缺乏维生素A是导致儿童失明和营养不良的主要原因。瑞士和德国的研究人员研制出能防治儿童失明的转基因大米。他们把水仙的部分基因移植到稻壳中,生长出来的大米富含 β -胡萝卜素,有助于人体合成维生素A。

附录一 模拟试题

模拟试题(一)

一、单项选择题

1. 氢气燃烧生成液态水的反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 和 $\Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的关系正确的是()。

- A. $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) < \Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K})$
 B. $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K})$
 C. $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) > \Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K})$
 D. 无法判断

2. 为了减少汽车尾气中 NO 和 CO 对大气的污染,拟按下列反应进行催化转化:

$\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -374 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。为提高转化率,应采取的措施是()。

- A. 低温低压 B. 高温高压 C. 低温高压 D. 高温低压

3. 下列变化中, $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 的是()。

- A. $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ B. 水蒸发为水蒸气
 C. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ D. 固体 KCl 溶于水

4. 在 25°C 时,弱酸及其盐(HAc 与 NaAc)组成的缓冲溶液,当 $c(\text{HAc}) = 0.060 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Ac}^-) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,该溶液中 $c(\text{H}^+)$ 约为(已知 HAc 的 $K_a^\ominus = 1.76 \times 10^{-5}$)()。

- A. $0.108 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ B. $0.0050 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 C. $0.216 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D. $0.58 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

5. 证实核外电子能级量子化的一个关键性实验是()。

- A. 阴极射线 B. 连续光谱 C. 线状光谱 D. 光电效应

6. 已知 AgI 固体在 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中的溶解度为 $0.045 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $K_s^\ominus(\text{AgI}) = 8.51 \times 10^{-17}$,经近似计算可知 $K_f^\ominus([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})$ 为

()。

A. 2.08×10^{-16} B. 2.87×10^{13} C. 4.32×10^{16} D. 8.35×10^{12} 7. 下列化合物的分子中, 中心原子采用不等性 sp^3 杂化轨道成键的是()。A. OF_2 B. BCl_3 C. $BeCl_2$ D. $SiCl_4$

8. 反应速率随温度升高而加快的最主要原因是()。

A. 高温下分子碰撞更加频繁
 B. 反应物分子所产生的压力随温度升高而增大
 C. 反应的活化能随温度的升高而减小
 D. 活化分子的百分率随温度升高而增大

9. 当基态原子的第五电子层只有 2 个电子时, 则该原子的第四电子层的电子数可能为()。

A. 6 B. 32 C. 8 ~ 18 D. 8

10. 由于肽键 $-CO-NH-$ 在紫外线作用下很不稳定, 因此凡是含有肽键的蛋白质纤维对日光的稳定性均很不好。依次可推测下述合成纤维中, 耐光性也较差的是()。

A. 聚酯纤维, 如涤纶 B. 聚丙烯腈纤维, 如腈纶
 C. 聚酰胺纤维, 如锦纶 D. 聚乙烯醇纤维, 如维纶

二、判断题(对的要“√”, 错的打“×”)

1. 运用盖斯定律进行热化学计算, 可以在恒容条件下, 也可以在恒压条件下进行。()

2. 有一由 HAc 与 $NaAc$ 组成的缓冲溶液, 若溶液中 $c(HAc) > c(Ac^-)$, 则该缓冲溶液抵抗外来酸的能力大于抵抗外来碱的能力。()3. 同类型的金属难溶物质的 K_{sp}^\ominus 越小, 相应金属的电极电位就越低。()

4. 塑料是指在加热加压下, 可以塑造成型, 在常温常压下具有固定形状的物质。()

5. S 和 Cl , Mg 和 Al 都处在同一周期, 故第一电离能 $I(Al) > I(Mg)$, $I(Cl) > I(Mg)$ 。()6. $0.10 \text{ dm}^3, 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $NaOH$ 溶液, 与 $0.10 \text{ dm}^3, 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4Cl 溶液混合即可作为缓冲溶液。()

7. 同一主量子数的原子轨道并不一定属于同一能级组。()

8. 凡是含 H 原子和电负性较大的 F 、 O 或 N 等原子的化合物, 分子间一定存在着氢键。()

9. 同一元素在不同化合物中, 氧化数越高, 其得电子能力就愈强; 氧化数越低, 失去电子能力就越强。 ()

10. 共价键类型可分为 σ 键和 π 键, π 键的键能要小于 σ 键的键能, 所以 π 键的稳定性低于 σ 键。 ()

三、填空题

1. 密闭容器中, 反应 $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 达到平衡, 该体系中有_____相。

2. 天平未停止就加减砝码或物体, 会损坏_____, 使分析天平的_____下降。

3. 已知在一定温度范围内, 反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$ 为(基)元反应, 则:

(1) 该反应的速率方程为 $v =$ _____;

(2) 该反应的总级数为_____级;

(3) 其他条件不变, 如果将容器的体积扩大到原来的 2 倍, 则反应速率是原来的_____倍。

4. 难挥发的非电解质溶液中, 溶剂水的摩尔分数为 0.967, 在 25 °C 时, 此溶液的蒸气压为_____ kPa。(已知: 在 25 °C 时水的蒸气压为 475.72 kPa)

5. 第三电子层上能量最低的电子, 可用波函数符号表示为_____和_____。

6. 已知: $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.5 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, 则两电对中的物质之间可正向进行的反应方程式为_____。

7. 配合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]\text{CO}_3$ 的名称是_____, 中心离子配位数是_____, 配位体是_____。

8. 在 301 K 时鲜牛奶大约在 4 小时后变酸, 但在 278 K 的冰箱中可保持 48 小时。假定反应速率与变酸时间成反比, 则可计算出鲜牛奶变酸反应的活化能 $E_a =$ _____。

9. 将下列浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的各溶液, 按 pH 值由小到大的顺序排列_____。

(1) HAc (2) NaAc (3) H_2SO_4 (4) NH_3 (5) NH_4Cl (6) NH_4Ac

(已知 $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.77 \times 10^{-5}$)

10. 铁原子的核外电子排布式为_____, 外围电子构型为_____, Fe^{3+} 的核外电子排布式为_____。

四、简答题

1. 化学反应的 $\Delta_r G_m(T)$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 有何不同? 用 $\Delta_r G_m(T)$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 判断化学反应进行的方向时有什么不同?

2. N_2 和 P_4 是同一族元素, 为什么它们单质的化学性质差别很大, 即 N_2 很不活泼而 P_4 却很活泼?

五、计算题

1. 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(HCl, g, 298.15 K) = -92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应 $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$, 在 25°C 时的 $K^\ominus = 4.95 \times 10^{16}$ 。试通过计算说明该反应在 727°C , $p(H_2) = p(Cl_2) = 10 \text{ kPa}$, $p(HCl) = 100 \text{ kPa}$ 时, 反应自发进行的方向。

2. 已知 25°C 时, $K_s^\ominus[Mn(OH)_2] = 2.06 \times 10^{-13}$, 试通过计算回答:

(1) $Mn(OH)_2$ 在水中的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 为多少?

(2) 在 $Mn(OH)_2$ 饱和溶液中, $c(Mn^{2+})$ 、 $c(OH^-)$ 各为多少?

(3) $Mn(OH)_2$ 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ MnCl}_2$ 溶液中的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 为多少?

3. 若已知 25°C 时 $Ni(OH)_2$ 饱和溶液的 $\text{pH} = 9.20$, 试计算 $Ni(OH)_2$ 的标准溶度积常数为多少。

4. 已知 $E^\ominus(O_2/H_2O) = 1.229 \text{ V}$, 求: (1) 若 $p(O_2) = p^\ominus$, $\text{pH} = 14$ 时, $E(O_2/H_2O) = ?$ (2) $E(O_2/OH^-) = ?$

模拟试题(一) 答案

一、单项选择题

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

二、判断题

1. \checkmark 2. \times 3. \times 4. \checkmark 5. \times 6. \checkmark 7. \checkmark 8. \times 9. \times 10. \checkmark

三、填空题

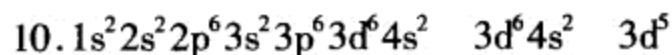
1. 4 个 2. 玛瑙刀口 灵敏度 3. $k c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Cl}_2)$ 三 $1/8$

4. 460.02 5. $\psi(3, 0, 0, \frac{1}{2})$ $\psi(3, 0, 0, -\frac{1}{2})$





$$8. 75.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 9. (3) < (1) < (5) < (6) < (2) < (4)$$



四、简答题

1. 答 $\Delta_r G_m(T)$ 是指任意状态时化学反应的摩尔吉布斯函数变, 而 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 是指化学反应处于标准状态(即反应系统中各物质均处于标准状态)时的摩尔吉布斯函数变。根据热力学等温方程式 $\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q$ (Q 为反应商)。当反应在某一确定温度下达到平衡时, $\Delta_r G_m(T) = 0$, 则 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus(T)$, 因此 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 可以作为化学反应进行限度的判据, 判断化学反应自发进行方向的依据是 $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$ 。而当化学反应处于非标准态时就不能以 $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$ 来判断化学反应自发进行方向的依据。但在较特殊的情况下, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的绝对值相当大时也可以用 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 来估算反应自发进行的方向。

2. 答 N_2 分子是由两个 N 原子通过三重键键合而成的, 这就决定了它的化学性质不活泼。P 是第 3 周期元素, 半径较大, 不易形成多重键。在 P_4 中的四个 P 原子通过单键相互键合而成四面体结构。其中 P—P—P 的键角只能是 60° , 比纯 p 轨道形成的键角(90°) 小得多(实际上 P_4 分子的 P—P 键还含有 2% 的 s、d 轨道成分)。可见 P—P 键是受张力作用而弯曲的键, 张力能量是 $95.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 使 P—P 的键能只有 $201 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 $\text{N} \equiv \text{N}$ 的键能 $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 小得多, 因此 P_4 分子反应活性很高。

五、计算题

$$1. \text{解} \quad \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_1 = 298.15 \text{ K}, \quad T_2 = 1000.15 \text{ K}$$

$$\ln[K^\ominus(1000 \text{ K})/K^\ominus(298.15 \text{ K})] = \frac{-184.6 \times 10^3}{8.314} \times \frac{1000.15 - 298.15}{1000.15 \times 298.15} = -52.27$$

$$K^\ominus(1000 \text{ K}) = 9.86 \times 10^{-7}$$

反应商 $Q = [100^2/(10 \times 10)] = 100 > K^\ominus$, 反应逆向自发。

(或利用 $\Delta_r G_m = RT \ln(Q/K^\ominus) = 8.314 \times 1000.15 \times \ln[100/(9.87 \times 10^{-7})] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ 得出反应逆向自发。)

$$2. \text{解} \quad (1) [c(\text{Mn}^{2+})/c^\ominus] \cdot [c(\text{OH}^-)/c^\ominus]^2 = K_s^\ominus[\text{Mn}(\text{OH})_2], \text{ 设溶解度为 } x$$

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则

$$x(2x)^2 = 2.06 \times 10^{-13}, \quad x = 3.72 \times 10^{-5}$$

因此 25 °C 时 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度为 $3.72 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$(2) \quad c(\text{Mn}^{2+}) = 3.72 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{OH}^-) = 2 \times 3.72 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 7.44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(3) 设溶解度为 $y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则

$$(0.01 + y)(2y)^2 = 2.06 \times 10^{-13}, \quad y = 2.27 \times 10^{-6}$$

因此 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ MnCl}_2$ 溶液中溶解度为 $2.27 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

3. 解 因 $\text{pH} = 9.20$, 则 $\text{pOH} = 14 - 9.20 = 4.80$, 所以

$$c(\text{OH}^-) = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

在饱和溶液中存在 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$, 故 $c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{1}{2} c(\text{OH}^-)$, 所以

$$c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{1}{2} \times 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_s^\ominus[\text{Ni}(\text{OH})_2] = [c(\text{Ni}^{2+})/c^\ominus] \cdot [c(\text{OH}^-)/c^\ominus]^2$$

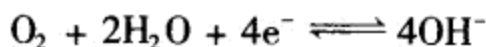
$$= 8.0 \times 10^{-6} \times (2 \times 8.0 \times 10^{-6})^2 = 2.0 \times 10^{-15}$$

4. 解 (1) 反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, 又因 $\text{pH} = 14$, 即 $c(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E_a^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0.059}{4} \lg \{ [p(\text{O}_2)/p^\ominus] \cdot c^4(\text{H}^+) \}$$

$$= 1.229 + \frac{0.059}{4} \lg (10^{-14})^4 = 0.400 \text{ V}$$

(2) 当 $\text{pH} = 14$, 即 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 有 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.400 \text{ V}$, 根据反应式



得

$$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.400 \text{ V}$$

模拟试题(二)

一、单项选择题

1. 已知 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准燃烧焓分别为 $-1411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1559.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的

标准摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为()。

- A. $-136.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $136.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C. $-149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 稀溶液依数性的核心性质是()。

- A. 溶液的沸点升高 B. 溶液的蒸气压下降
C. 溶液具有渗透压 D. 溶液的凝固点下降

3. 下列叙述中, 正确的是()。

- A. 非(基)元反应是由若干(基)元反应组成的
B. 反应速率与反应物浓度的乘积成正比
C. 反应级数等于反应物在反应方程式中的化学计量数之和
D. 凡速率方程中各物质的浓度的指数都等于反应方程式中其化学式前的化学计量数时, 此反应必为(基)元反应

4. 常温下, 在含有一定量 Ag^+ 的溶液中, 如果依次能产生白色 AgCl 沉淀、黄色 AgI 沉淀和黑色 Ag_2S 沉淀, 则往溶液中滴加(同浓度)试剂的顺序应为:()。

(已知: $K_s^\ominus(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$, $K_s^\ominus(\text{AgI}) = 8.51 \times 10^{-17}$, $K_s^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.69 \times 10^{-50}$ 。)

- A. Na_2S NaI NaCl B. NaCl Na_2S NaI
C. NaCl NaI Na_2S D. NaI NaCl Na_2S

5. 已知 25°C 时, H_2S 的 $K_{a,1}^\ominus = 9.1 \times 10^{-8}$, $K_{a,2}^\ominus = 1.1 \times 10^{-12}$, 则 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2S 水溶液 pH 为()。

- A. 3.5 B. 4.0 C. 5.0 D. 4.5

6. 下列说法不正确的是()。

A. 一定温度下, 气、液两相达到平衡时的蒸气压称为该液体在此温度下的饱和蒸气压

B. 氢的电极电势是零

C. 催化剂既不改变反应的 $\Delta_r H_m$, 也不改变反应的 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r G_m$

D. 离子浓度很稀的溶液, 在计算中可以用活度来代替浓度

7. 下列分子中, 分子的空间构型为平面三角形的分子是()。

- A. CO_2 B. NH_3 C. BF_3 D. PCl_3

8. 下述说法中, 最符合泡利不相容原理的是()。

A. 需要用四个不同的量子数来描述原子中每一个电子的运动状态

B. 电子间存在着斥力

C. 充满一个电子壳层要 2、8 或 18、32 个电子

D. 在一个原子中,不可能有四个量子数完全相同的两个电子同时存在

9. 放射性是一种能量很大、会引起人体全身性疾病的不可见射线。下列叙述中不属于放射性的特性的是()。

- A. 使气体电离 B. 有较强的穿透性
C. 使照相底片感光 D. 不会破坏生物的细胞组织

10. 下列化合物中不能作为缩聚反应单体的是()。

- A. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ B. HCHO C. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ D. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$

二、判断题(对的打“√”,错的打“×”)

1. 利用弹式量热计可以较精确地测得定容反应热。 ()
2. 能组成原电池的反应都是氧化还原反应。 ()
3. 反应 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ 的 $\Delta_r G_m > 0$, 正向不能自发进行, 加催化剂后, 降低了活化能, 则正向自发进行。 ()
4. 水溶液中, Fe^{3+} 氧化 I^- 的反应, 因加入 F^- 会使反应的趋势变小。 ()
5. 丝纤维和锦纶的耐光性都比较差, 这是由于它们都含有的酰胺键 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 对光比较敏感。而聚丙烯纤维不含有酰胺键, 由此可推测丙纶的耐光性一定很好。 ()
6. 分子晶体物质的物理性质与分子内部的共价键的强度有直接关系。 ()
7. 若有两种酸溶液 HX 和 HY , 已知其 pH 值相等, 则这两种酸的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 也一定相等。 ()
8. 在析氢腐蚀中, 金属做阳极被腐蚀; 而在吸氧腐蚀中, 则是做阴极的金属被腐蚀。 ()
9. BF_3 和 NF_3 都属于 AB_3 型分子, 中心原子都是以 sp^2 杂化轨道成键的。 ()
10. HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 的相对分子质量依次增大, 分子间力依次增强, 故其熔点、沸点依次升高。 ()

三、填空题

1. 电解时, 超电位的产生使分解电压_____ (填“大于”或“小于”) 理论分解电压, 这是由于_____的结果。
2. 当溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 为了防止产生 Ag_2SO_4 沉淀, 则溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 应小于_____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。[已知 $K_s^\ominus(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.2 \times 10^{-9}$]
3. 以化学反应 $\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$ 组成原电池, 其原电池图式为

_____。

4. 将硼原子的电子排布式写成 $1s^2 2s^3$, 违背了_____原理; 氮原子电子排布式写成 $1s^2 2s^2 2p_x^2 p_y^1$, 违背了_____原则。

5. 填充下表

分 子	CH ₄	H ₂ O	NH ₃	C ₂ H ₄
键 角	109.5°	104.5°	107°	120°
杂化轨道类型				

6. 某难溶电解质 A_3B_2 在水中的溶解度 $s = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则在其饱和溶液中 $c(A^{2+}) =$ _____, $c(B^{3-}) =$ _____, $K_s^\ominus(A_3B_2) =$ _____。(设 A_3B_2 溶解后完全溶解, 且无副反应发生。)

7. 解离度(α) 和解离常数 K^\ominus 在一定温度下都可以表示弱电解质的解离程度, _____随浓度而变, 而_____不随浓度而变。

8. 根据酸碱质子理论, 下列分子或离子中: H_2O 、 OH^- 、 HS^- 、 HPO_4^{2-} 、 HCl 、 NH_3 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} , 为酸的是_____, 为碱的是_____, 既是酸又是碱的是_____。

9. 常用的 502 瞬干胶的组成包括 α - 氰基丙烯酸酯和少量稳定剂、增塑剂等。试写出由单体发生加聚反应生成聚 α - 氰基丙烯酸甲酯的反应(用结构简式表示): _____, 此单体的中文名称为_____。

10. 为符合织造加工及服装的要求, 聚丙烯腈纤维一般都是以丙烯腈为主的三元共聚物纺丝制得的。通常聚合时所采用的第二单体多为体积较大的乙烯基系单体, 其目的在于_____, 而第三单体多为含有极性基团的乙烯基单体, 其目的在于_____。

四、简答题

1. 标准平衡常数改变, 平衡是否一定移动? 而平衡发生移动, 标准平衡常数是否一定改变呢?

2. 试解释 BX_3 形成的配合物的稳定性顺序是: BF_3 的稳定性 $<$ BCl_3 的稳定性 $<$ BBr_3 的稳定性。

五、计算题

1. 反应 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ 在 1 000 K 达到平衡时, 系统总压力

为 100 kPa, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的转化率为 84.4%。试求该温度下反应的 K^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

2. 对于反应: $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$, 若开始时 $c(\text{Ag}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求 25 °C 溶液达到平衡时 Ag^+ 和 Zn^{2+} 的浓度。

[已知 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$]

3. 25 °C 时, 腈纶纤维生产的某种溶液中, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 为 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若在 40.0 L 该溶液中, 加入 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ 溶液 10.0 L, 问是否能生成 BaSO_4 沉淀?

4. 已知 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, 若在 Ag^+ 和 Ag 组成的半电池中加入 NaCl 会产生 $\text{AgCl}(\text{s})$, 当 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = ?$ 并求 $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = ?$

[已知 $K_s^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$]

模拟试题(二) 答案

一、单项选择题

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

二、判断题

1. \checkmark 2. \times 3. \times 4. \checkmark 5. \times 6. \times 7. \times 8. \times 9. \times 10. \times

三、填空题

1. 大于 电极极化 2. 1.2×10^{-5}

3. $(-)\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- || \text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{Pt})(+)$ 或 $(-)\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}(+)$

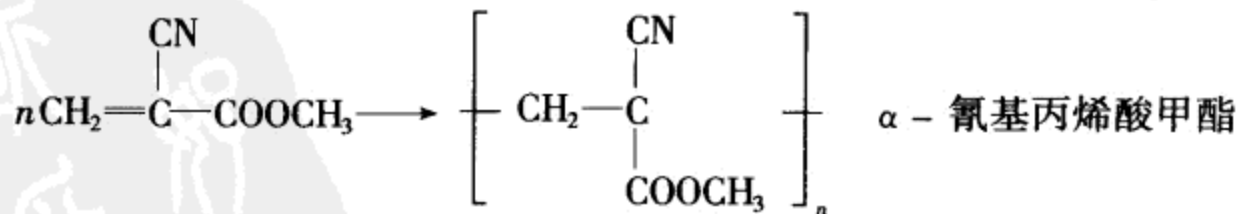
4. 泡利不相容 洪德 5. sp^3 不等性 sp^3 不等性 sp^3 sp^2

6. 3.0×10^{-6} 2.0×10^{-6} 1.08×10^{-28} 7. 解离度(α) 解离常数(K^\ominus)

8. H_2O 、 HS^- 、 HPO_4^{2-} 、 HCl H_2O 、 OH^- 、 HS^- 、 HPO_4^{2-} 、 NH_3 、 S^{2-} 、 (CO_3^{2-})

H_2O 、 HS^- 、 HPO_4^{2-}

9.



10. 破坏大分子链规整性, 削弱链间作用力 改善纤维的染色性和亲水性



四、简答题

1. 答 平衡发生移动, 标准平衡常数不一定改变。若温度保持不变, 反应物浓度或分压等其他条件改变而引起的平衡的移动, 此时标准平衡常数不变; 但由于温度改变引起平衡移动, 此时标准平衡常数改变。

2. 答 这是因为 BX_3 分子中 X 原子能与 B 的 2p 轨道形成 π 键的顺序是 $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBR}_3$, 形成配合物时的破坏力不同, BF_3 反而最难, 显然其酸性变化趋势与稳定性顺序相同。

五、计算题

1. 解 设开始时 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 与碳反应, 则平衡时物质的量及分压力为

	$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
平衡时物质的量 / mol	1 - 0.844	0.844	0.844
平衡时分压力 / kPa	$\frac{0.156}{1.844} \times 100$	$\frac{0.844}{1.844} \times 100$	$\frac{0.844}{1.844} \times 100$

则 $K^\ominus = [p(\text{CO})/p^\ominus \cdot p(\text{H}_2)/p^\ominus] / [p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus] = 2.48$

$$\Delta_r G_m(1000 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus = -7.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 解 $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

$$\lg K^\ominus = nE^\ominus / 0.059 = \frac{2 \times (0.80 + 0.76)}{0.059} = 53, \quad K^\ominus = 10^{53}$$

设平衡时 $c(\text{Ag}^+) = x$, 则

$$K^\ominus = [c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus] / [c(\text{Ag}^+)/c^\ominus]^2 = \frac{0.35 - x/2}{x^2} = 10^{53}$$

$$c(\text{Ag}^+) = x = 1.9 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad c(\text{Zn}^{2+}) = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

3. 解

$$c_0(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{6.0 \times 10^{-4} \times 40.0}{50.0} = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_0(\text{Ba}^{2+}) = \frac{0.010 \times 10.0}{50.0} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q = c_0(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c_0(\text{Ba}^{2+}) = 4.8 \times 10^{-4} \times 2.0 \times 10^{-3} = 9.6 \times 10^{-7}$$

$$K_s^\ominus = 1.1 \times 10^{-10}$$

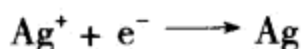
$Q > K_s^\ominus$, 所以有 BaSO_4 沉淀析出。

4. 解



$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_s^\ominus(\text{AgCl})$$

若 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{Ag}^+) = K_s^\ominus(\text{AgCl})$ 。



$$\begin{aligned} E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg c(\text{Ag}^+) \\ &= E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg K_s^\ominus(\text{AgCl}) \\ &= [0.799 + 0.0592 \lg(1.8 \times 10^{-10})] \text{ V} = 0.221 \text{ V} \end{aligned}$$

模拟试题(三)

一、单项选择题

1. 下列说法正确的是()。

- A. $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 均为正值的反应, 温度升高, 则 $\Delta_r G_m$ 值减小
- B. 放热反应均可自发进行
- C. 反应速率越快, 其反应的标准平衡常数越大
- D. 标准平衡常数 $K^\ominus > 1$ 的反应, 一定自发进行

2. 已知在 1 073 K 时, 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 2.03$, 则该温度下 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡分压力 $p(\text{CO}_2)$ 等于() kPa。

- A. 2.03 B. 2.03×100 C. $\frac{100}{2.03}$ D. $\frac{2.03}{100}$

3. 已知难溶盐 AgSCN 和 Ag_2CO_3 的标准溶度积均约为 4.0×10^{-12} , 则它们的溶解度(以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为单位)之比约为()。

- A. 1 : 2 B. 1 : 3 C. 1 : 25 D. 1 : 50

4. 1.0 dm^3 水中含 0.20 mol 某一元弱酸(其 $K_a^\ominus = 10^{-4.8}$) 和 0.020 mol 该弱酸的钠盐, 则该溶液的 pH 值为()。

- A. 2.8 B. 3.8 C. 4.8 D. 5.8

5. 下列叙述错误的是()。

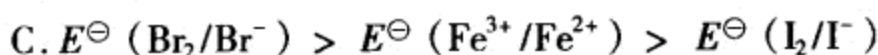
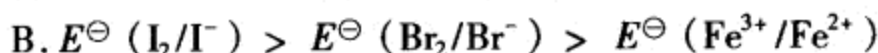
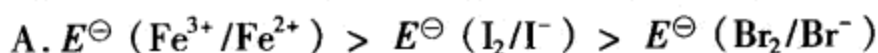
- A. 在氧化还原反应中, 两电对的 E 相差的越大, 反应速率不一定越快
- B. 为了保护地下管道(铁制), 可采用外加电流法并将其与外电源的负极相连
- C. 钢铁制件在大气中的腐蚀主要是吸氧腐蚀而不是析氢腐蚀
- D. 对于原电池 $(-)\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(c_1) || \text{Cu}^{2+}(c_2) | \text{Cu}(+)$, 只有 $c_1 > c_2$ 时, $E > 0$

才成立

6. 实验证实下列反应在标准条件下均按正方向进行:



由此判断下列标准电极电势代数值从大到小的排列顺序是()。



7. 下列物质中熔点最低的是()。



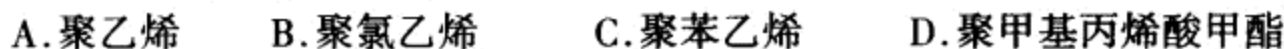
8. 当用卤化物 MX 聚沉带正电荷的溶胶时, 聚沉能力的大小顺序为 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 正电溶胶, 下列电解质中聚沉值最小的是()。



9. 下列分子中电偶极矩不为零的是()。



10. 下列有机高分子材料中, 电绝缘性能最好的是()。



二、判断题(对的打“√”, 错的打“×”)

1. 运用盖斯定律进行热化学计算, 可以在恒容条件下, 也可以在恒压条件下进行。 ()

2. 对于零级反应, 反应速率与反应物浓度无关。 ()

3. 只要溶液中 I^- 和 Pb^{2+} 的浓度满足 $c^2(\text{I}^-) \cdot c(\text{Pb}^{2+}) \geq K_s^\ominus(\text{PbI}_2)$, 则溶液中必有 PbI_2 沉淀产生。 ()

4. 同一主量子数的原子轨道并不一定属于同一能级组。 ()

5. 已知 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.79 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.41 \text{ V}$, 则反应

$$\text{Fe} + 2\text{Ag}^+ (0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + 2\text{Ag}$$
 逆向自发进行。 ()

6. 相同浓度的 H_2CO_3 和 H_2SO_3 溶液中, $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 则 H_2CO_3 溶液的 pH 值小于 H_2SO_3 溶液的 pH 值。 ()

7. 在一个能实际产生电流的原电池中, 作为正极的电极反应的电势总是高于作为负极的电极的电势值。 ()

8. BF_3 和 NF_3 都属于 AB_3 型分子, 中心原子都是以 sp^2 杂化轨道成键的。 ()

9. 中心离子的配位数在数值上等于配位体的数目。 ()

10. 合成纤维普遍具有吸湿性差、静电性高的特点, 因而在合成纤维加工时, 必

须进行给湿处理,以减少静电效应。

()

三、填空题

1. 熵减小的反应在低温下可自动进行,此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ _____。
2. 对于在标准条件下的原电池 $(-)\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ \mid \text{Pt}(+)$, 当使负极电解质溶液 pH 值增大时,其电动势 E 值将 _____; 当使正极电解质溶液 pH 值减小时, E 值将 _____。
3. 将下列浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的各溶液,按 pH 值由小到大的顺序排列 _____。(1)HAc; (2)NaAc; (3) H_2SO_4 ; (4) NH_3 ; (5) NH_4Cl ; (6) NH_4Ac 。
(已知 $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.77 \times 10^{-5}$)
4. 电池 $(-)\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \parallel \text{Zn}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Zn}(+)$ 称为 _____ 电池,该电池 $E^\ominus =$ _____, $E =$ _____。
5. 为使 0.0010 mol 的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固体全部溶解于 500 cm^3 的氨水中,加入的氨水浓度至少应为 _____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。($K_f^\ominus[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2.09 \times 10^{13}$, $K_s^\ominus[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.20 \times 10^{-20}$)
6. 当以镍电极做负极和标准氢电极组成原电池, $c(\text{Ni}^{2+}) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,测得此原电池电动势 $E = 0.316 \text{ V}$,则镍电极的标准电极电势为 _____。
7. 指出下列各外轨型配离子中的未成对电子数:
(1) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ _____ (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ _____
8. $_{25}\text{Mn}$ 原子的电子排布式为 _____ 该元素位于元素周期表 _____ 区,第 _____ 周期,第 _____ 族,其最高氧化数为 _____; Mn^{2+} 的价层电子排布为 _____。
9. 由下列分子的空间构型,估计中心原子的杂化轨道类型:
 SiF_4 , 正四面体, _____; BeCl_2 , 直线型, _____;
 SiHCl_3 , 四面体, _____; PCl_3 , 三角锥型, _____。
10. 进入土壤的洗涤剂、油类等有机物质属土壤污染物,因它们不易被土壤 _____ 降解,使土壤 _____ 而缺氧,故对农作物的生长危害很大。

四、简答题

试写出将盐卤中的 Br^- 转化为 Br_2 的反应方程式和电位,从热力学观点看, Br^- 可被 O_2 氧化为 Br_2 ,但为什么不用 O_2 达到此目的?

五、计算题

1. 已知反应 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 及下表热力学数据,试计算该反应在 298.15

K 和 1 000 K 时标准平衡常数 K^\ominus 。

	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	33.8	9.7
$\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	51.8	98.3

2. 已知 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K}, \text{AgCl}, \text{s}) = -109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K}, \text{Cl}^-, \text{aq}) = -131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 利用反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 组成原电池, 计算其标准电动势。

(2) 当 $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$, $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = 0.010\,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C 时, 计算上述反应的吉布斯函数变。

3. 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 $1\,173 \text{ K}$ 达到平衡时, 测得平衡常数 $K_c = 1.00$ 。若在 100 L 密闭容器中加入 CO 和水蒸气各 200 mol , 试求算在该温度下的 CO 转化率。

4. 已知 $E^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1.45 \text{ V}$, 求: 当 $c(\text{ClO}_3^-) = c(\text{Cl}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $E(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = ?$

模拟试题(三) 答案

一、单项选择题

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

二、判断题

1. \checkmark 2. \checkmark 3. \times 4. \checkmark 5. \times 6. \times 7. \checkmark 8. \times 9. \times 10. \checkmark

三、填空题

1. $\Delta_f H_m^\ominus < 0$ 2. 增大 增大 3. (3) < (1) < (5) < (6) < (2) < (4)
 4. 浓差 0 0.03 V 5. 0.52 6. -0.257 V 7. 5 3
 8. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ d 4 VII B + 7 $3s^2 3p^6 3d^5$
 9. sp^3 sp 不等性 sp^3 (或 sp^3) 不等性 sp^3 10. 微生物 隔绝氧气

四、简答题

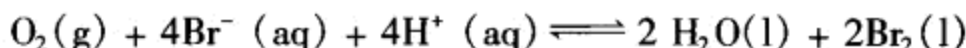
答 Br^- 用 Cl_2 氧化,其反应式为



$$E^\ominus = 1.35 \text{ V} - 1.07 \text{ V} = +0.26 \text{ V}$$

得到的挥发性 Br_2 以蒸气 - 空气混合物形式离开体系。

从热力学角度看, Br^- 在酸性溶液中可被 O_2 所氧化



$$E^\ominus = 1.23 \text{ V} - 1.07 \text{ V} = +0.16 \text{ V}$$

但该反应在 $\text{pH} = 7$ 的溶液中不能进行 ($E = -0.15 \text{ V}$)。尽管酸性溶液中反应在热力学上是有利的,但反应速率是否足够大仍值得怀疑,因为 O_2 的反应涉及约 0.6 V 的超电位。即使酸性溶液中的反应在动力学上也是有利的,但由于需要将如此大量的盐卤酸化然后将废液中和,在经济上显然没有吸引力。

五、计算题

$$1. \text{解} \quad (1) \Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu \Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -5.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\ominus(298.15 \text{ K}) = -\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(RT) = 2.138$$

$$K^\ominus(298.15 \text{ K}) = 8.48$$

$$(2) \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -57.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= [\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - \Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})]/T \\ &= -0.176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1000 \text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= 118.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus(1000 \text{ K}) = -\Delta_r G_m^\ominus(1000 \text{ K})/(RT) = -14.25$$

$$K^\ominus(1000 \text{ K}) = 6.46 \times 10^{-7}$$

[也可利用范托夫等压方程式求 $K^\ominus(1000 \text{ K})$]

2. 解

$$\begin{aligned} (1) \Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= 2 \times \Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K}, \text{Cl}^-) - 2 \times \Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K}, \text{AgCl}) \\ &= \{2 \times [(-131.3) - (-109.8)]\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -43.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(nF) = \frac{-43000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.223 \text{ V}$$



$$(2) E = E^{\ominus} - (0.05917/n) \lg \{ [c(\text{H}^+)/c^{\ominus}]^2 \cdot [c(\text{Cl}^-)/c^{\ominus}]^2 / [p(\text{H}_2)/p^{\ominus}] \}$$

$$= \left[0.223 - (0.05917/2) \lg \frac{0.010 \text{ }^2 \times 0.010 \text{ }^2}{1} \right] \text{ V} = 0.459 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m = -nFE = -2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.459 \text{ V} = -88.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 解 设反应达到平衡时, CO 已转化的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则有

	CO(g)	+	H ₂ O(g)	\rightleftharpoons	CO(g)	+	H ₂ (g)
起始浓度 / (mol · L ⁻¹)	$\frac{200}{100}$		$\frac{200}{100}$		0		0
平衡浓度 / (mol · L ⁻¹)	$2 - x$		$2 - x$		x		x

把各物质的平衡浓度代入平衡常数表达式, 则

$$K = \frac{[c(\text{CO}_2)/c^{\ominus}][c(\text{H}_2)/c^{\ominus}]}{[c(\text{CO})/c^{\ominus}][c(\text{H}_2\text{O})/c^{\ominus}]} = \frac{x^2}{(2-x)^2} = 1.00$$

解得 $x = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 CO 的平衡转化率为

$$\eta(\text{CO}) = \frac{(2-1) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times 100\% = 50\%$$

模拟试题(四)

一、单项选择题

- 一个化学反应达到平衡时, 下列说法中正确的是()。
 - 各物质浓度或分压不随时间改变而变化
 - $\Delta_r G_m^{\ominus} = 0$
 - 正、逆反应的速率常数相等
 - 各反应物和生成物的浓度或分压力相等
- 已知 25 °C 时, $K_a^{\ominus}(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$, 若测得某醋酸溶液的 pH 值为 3.00, 通过计算可知该溶液的浓度 $c(\text{HAc})$ 为()。
 - $4.30 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - $6.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - $1.06 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - $5.68 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 在 1000 K 时, 反应 $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -19.288 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当某时刻, 系统的总压为 100 kPa, 气相组成的体积分数为 $\varphi(\text{CH}_4) = 0.10$, $\varphi(\text{H}_2) = 0.80$ 和 $\varphi(\text{N}_2) = 0.10$, 则上述反应的 $\Delta_r G_m$ 为()。
 - $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus}$
 - $\Delta_r G_m > \Delta_r G_m^{\ominus}$
 - $\Delta_r G_m < \Delta_r G_m^{\ominus}$
 - $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的相对大小无关

4. 对于放热反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 自发进行的温度条件是 ()。
- A. 较高温 B. 较低温 C. 任意温度 D. 无法判定
5. 已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.26 \text{ V}$, 当利用下列反应 $\text{Ni}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$, 组成原电池的电动势为零时, 此时若 $c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则 Cu^{2+} 浓度约为 () $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
- A. 3.5×10^{-27} B. 7.1×10^{-14} C. 6.0×10^{-21} D. 2.6×10^{-14}
6. 氯化钙、五氧化二磷等物质常用做固体干燥剂, 这是利用了由它们形成的水溶液下列性质中的 ()。
- A. 凝固点下降 B. 沸点上升 C. 蒸气压下降 D. 渗透压
7. 下列元素的原子的第一电离能最小的是 ()。
- A. $1s^2$ B. $1s^2 2s^2 2p^2$ C. $1s^2 2s^2 2p^6$ D. $3s^1$
8. 已知 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电泳方向是向阴极移动, 相同浓度的下列电解质溶液中, 聚沉能力最强的是 ()。
- A. NaAc B. CaCl_2 C. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ D. $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$
9. 下列物质晶格能最大的物质是 ()。
- A. NaBr B. NaI C. CaO D. MgO
10. 下列各因素中, 有利于增强有机高聚物拉伸强度的是 ()。
- A. 分子链间形成氢键 B. 采用非晶态有机高聚物
- C. 降低聚合度 D. 加入增塑剂

二、判断题(对的打“√”, 错的打“×”)

1. 已知 $K_s^\ominus(\text{AgCl}) > K_s^\ominus(\text{AgI})$, 则反应 $\text{AgI}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$ 有利于向右进行。 ()
2. 反应的平衡常数愈大, 反应的速率就愈大。 ()
3. 在氧化还原电对中, 当还原型物质生成沉淀时, 其还原能力将减弱。 ()
4. 电对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 的电极电势随 pH 的增大而减小。 ()
5. 离子键、金属键主要存在于晶体中; 而共价键既可存在于晶体中, 也可存在于简单的气态小分子中。 ()
6. 某氧化还原反应的 $E^\ominus > 0$, 则此反应的 $\Delta_r G^\ominus > 0$, 那么该反应不能自动进行。 ()
7. 已知在某温度范围内, 气相反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 不是(基)元反

应。则在此温度范围内,反应速率与浓度必定不符合 $v = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$ 关系。

()

8. Ca^{2+} 与 Pb^{2+} 电荷相同,它们的离子半径分别为 0.1 nm 和 0.078 nm,差别不大,所以 CaCrO_4 和 PbCrO_4 在水中的溶解度也差别不大。

()

9. 对于电极反应 $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$ 和 $\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Pb}(\text{s})$, 且当 Pb^{2+} 浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,若将其分别与标准氢电极组成原电池,则它们的电动势相同。

()

10. 实验测得 CS_2 是直线型结构的分子,则分子中共有 4 个 σ 键。

()

三、填空题

1. “负,负”反应,在_____温下正向自发,在_____温下逆向自发。

2. M^{3+} 的 3d 轨道上有 3 个电子,表示这三个电子可能运动状态的 4 个量子数分别为_____、_____、_____、_____。

3. 在电化学腐蚀中,被腐蚀的金属总是做_____极,由于极化作用使被腐蚀的金属的 φ 值_____,腐蚀速率减小。

4. 将 0.010 dm^3 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氨水和 0.010 dm^3 、 $0.333 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液混合,混合液的 pH 值应为_____。[已知 $K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.77 \times 10^{-5}$]

5. KMnO_4 的还原产物,在强酸性溶液中一般是_____,在中性溶液中一般是_____,在碱性溶液中一般是_____。

6. NCl_3 分子中,N 原子采用_____杂化,分子空间构型为_____,分子间力为_____。

7. 铅蓄电池放电时总反应为 $\text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 放电时的负极反应式为_____,正极反应式为_____,铅蓄电池的电池图式为_____。

8. 25°C 时,若将 0.010 dm^3 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CaCl_2 溶液和 0.010 dm^3 、 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氨水混合后,溶液中 $c(\text{OH}^-) = \text{_____} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应商 $Q = [c(\text{Ca}^{2+})/c] \cdot [c(\text{OH}^-)/c^\ominus]^2 = \text{_____}$, 体系中_____ (填“有”或“无”) 沉淀生成。(已知 $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.77 \times 10^{-5}$, $K_s^\ominus[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5.5 \times 10^{-6}$)

9. 若配合物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 存在顺反异构体,则该配合物的空间构型为_____,其中心离子的杂化轨道为_____。

10. 设元素 A 的原子序数为 15,则其核外电子排布式为_____,又设元素 B 原子序数为 35,则作用于 B 原子最外层某一个电子上的有效核电荷数是_____;

AB_3 分子的空间构型为_____。根据杂化轨道理论, A 原子将采_____杂化轨道与 B 原子成键。

四、简答题

从热力学上判断 Fe^{3+} 能否催化 H_2O_2 的分解?

五、计算题

1. 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(HCl, g, 298.15 K) = -92.3 kJ \cdot mol^{-1}$; 反应 $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$ 在 $25^\circ C$ 时的 $K^\ominus = 4.95 \times 10^{16}$ 。试通过计算说明该反应在 $727^\circ C$, $p(H_2) = p(Cl_2) = 10 kPa$, $p(HCl) = 100 kPa$ 时, 反应自发进行的方向。

2. 已知 $25^\circ C$ 时, $K_s^\ominus(AgBr) = 5.35 \times 10^{-13}$ 。现有 $1.0 dm^3$ 含 Ag^+ 离子的 $2.0 \times 10^{-4} mol$ 的溶液, 为使 Ag^+ 离子产生 $AgBr$ 沉淀, 需向溶液中加入多少克 $NaBr$ 固体? [$M(NaBr) = 103 g \cdot mol^{-1}$]

3. 在一定温度时, 合成氨反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 2.25 \times 10^{-4}$ 。若在该温度下, N_2 与 H_2 以 $1:3$ 的体积比在密闭容器内反应, 达到平衡时氨的体积百分数为 40% , 试估算平衡时所需要的总压力约为多少?

4. 在氢电极的半电池中, 加入 $NaAc$ 溶液, 则生成 HAc , 当平衡时保持 $p(H_2) = p^\ominus$, $c(HAc) = c(Ac^-) = 1.0 mol \cdot dm^{-3}$, 求 $E(H^+/H_2) = ?$

模拟试题(四) 答案

一、单项选择题

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

二、判断题

1. \checkmark 2. \times 3. \checkmark 4. \checkmark 5. \checkmark 6. \times 7. \times 8. \times 9. \checkmark 10. \times

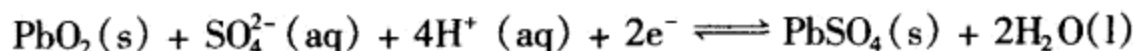
三、填空题

1. 低 高 2. 3 2 0 $1/2$ 3. 阳 升高 4. 9.55

5. Mn^{2+} MnO_2 MnO_4^{2-}

6. 不等性 sp^3 杂化 三角锥型 取向力、诱导力、色散力

7. $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^-$

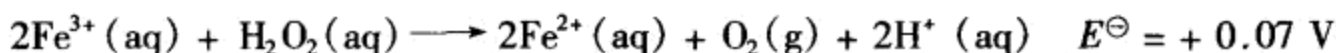


$$8. 1.33 \times 10^{-3} \quad 8.85 \times 10^{-7} \quad \text{无} \quad 9. \text{平面正方形} \quad \text{dsp}^2$$

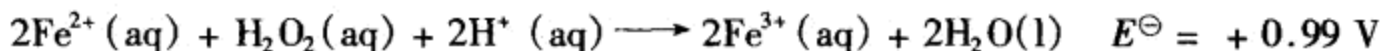
$$10. 1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^3 \quad 7.6 \quad \text{三角锥型} \quad \text{不等性 sp}^3$$

四、简答题

答 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 的电位为 $+0.77 \text{ V}$, 此值在 H_2O_2 还原成 H_2O 和 O_2 还原成 H_2O_2 的两个电位之间, 因而催化分解反应可能发生。我们可以通过下述计算做证明, 从 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的方程式和电位减去 O_2 还原成 H_2O_2 的方程式和电位得



$E^\ominus > 0$ 说明反应从热力学上是有利的, 再从 H_2O_2 还原成 H_2O 的方程式和电位减去 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的方程式和电位得



此 E^\ominus 值也大于零, 因而催化分解在热力学上是允许的, 反应速率事实上也很高, Fe^{3+} 应当是 H_2O_2 分解反应的有效催化剂。 H_2O_2 生产过程中要花费很大气力减去铁的污染。

五、计算题

$$1. \text{解} \quad \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_1 = 298.15 \text{ K}, \quad T_2 = 1000.15 \text{ K}$$

$$\ln[K^\ominus(1000 \text{ K})/K^\ominus(298.15 \text{ K})] = \frac{-184.6 \times 10^3}{8.314} \times \frac{1000.15 - 298.15}{1000.15 \times 298.15} = -52.27$$

$$K^\ominus(1000 \text{ K}) = 9.86 \times 10^{-7}$$

反应商 $Q = (100)^2/(10 \times 10) = 100 > K^\ominus$, 反应逆向自发。

$$2. \text{解} \quad c(\text{Br}^-)/c^\ominus \geq K_s^\ominus(\text{AgBr})/[c(\text{Ag}^+)/c^\ominus]$$

$$c(\text{Br}^-) \geq \frac{5.35 \times 10^{-13}}{2.0 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2.68 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$103 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.68 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1.0 \text{ dm}^3 = 2.8 \times 10^{-7} \text{ g}$$

因此加入 NaBr 的质量应大于 $2.8 \times 10^{-7} \text{ g}$ 。

3. 解 本题为气体反应, 在同压下, 各气体物质的体积比即为其“物质的量” n 之比。由于 N_2 、 H_2 起始时的体积比是 $1:3$, 反应过程中消耗的 N_2 与 H_2 分子数之比也是 $1:3$, 因而, 平衡时 N_2 与 H_2 的体积比仍为 $1:3$ 。

已知平衡时 NH_3 的体积百分比为 40% , 即体积分数为 0.40 , 平衡混合气体中其

余两种气体 N_2 和 H_2 总的体积分数应为 $1 - 0.40 = 0.60$ 。同温、同压下,某气体的体积分数,即等于其摩尔分数。因此平衡时, NH_3 的摩尔分数为 0.40, N_2 、 H_2 摩尔分数分别为 $x(N_2) = 0.60 \times \frac{1}{1+3} = 0.15$; $x(H_2) = 0.60 \times \frac{3}{1+3} = 0.45$ 。

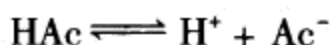
气体的分压定律指出,在混合气体中,某组合气体的分压等于总压与其摩尔分数的乘积。设所需总压力为 p , 则平衡时各物质的分压分别为 $p(NH_3) = 0.40p$, $p(N_2) = 0.15p$, $p(H_2) = 0.45p$, 代入平衡常数式, 即得

$$K^\ominus = \frac{[p(NH_3)/p^\ominus]^2}{[p(N_2)/p^\ominus][p(H_2)/p^\ominus]^3} = \frac{(0.40p)^2(p^\ominus)^2}{(0.15p)(0.45p)} = 2.25 \times 10^{-4}$$

解得

$$p = 2.3602 \text{ MPa}$$

4. 解



$$\frac{c(H^+) \cdot c(Ac^-)}{c(HAc)} = K_a^\ominus(HAc)$$

当 $c(HAc) = c(Ac^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $c(H^+) = K_a^\ominus(HAc)$ 。



$$E(H^+/H_2) = E^\ominus(H^+/H_2) + 0.0592/2 \lg \{c^2(H^+)/[p(H^+)/p^\ominus]\}$$

$$= \frac{0.0592}{2} \lg [K_a^\ominus(HAc)]^2 = 0.0592 \lg K_a^\ominus(HAc)$$

$$= [0.0592 \lg(1.75 \times 10^{-5})] \text{ V} = -0.282 \text{ V}$$

附录二 研究生入学模拟试题

研究生入学模拟试题(一)

一、单项选择题

1. 已知 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准燃烧焓分别为 $-1411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1559.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为()。

- A. $-136.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $136.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C. $-149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 某温度时, PbI_2 的溶解度为 $1.52 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则此温度下 PbI_2 的 K_s^\ominus 值为()。

- A. 2.80×10^{-8} B. 3.00×10^{-8} C. 1.40×10^{-8} D. 1.50×10^{-8}

3. 下列提法中, 能较确切地表达 ΔG 与 T 关系的是()。

- A. ΔG 与 T 无关 B. ΔG 近似是 T 的线性函数
C. ΔG 随 T 降低而增大 D. ΔG 随 T 升高而增大

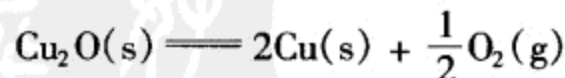
4. 常温下, 下列各水溶液(摩尔分数均为 0.1) 中蒸汽压下降 Δp 最大的是()。

- A. H_2SO_4 B. 醋酸 C. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ D. 尿素

5. 反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{s}) \longrightarrow 3\text{D}(\text{g})$ 达到平衡时, 与反应物 A 的转化率无关的是()。

- A. 平衡常数值 B. 生成物 D 的初始压力
C. 起始温度的高低 D. 反应方程式的写法(指不同的化学计量数)

6. 已知只有在高温时, 铜材表面的红色 Cu_2O 覆盖层才会消失, 反应为



则此条件下, 该反应状态函数的变化, 正确的为()。

- A. $\Delta_r G < 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r H = 0$ B. $\Delta_r G < 0, \Delta_r S < 0, \Delta_r H > 0$

- C. $\Delta_r G < 0, \Delta_r S = 0, \Delta_r H < 0$ D. $\Delta_r G < 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r H > 0$
7. 25 °C 时, 下列难溶电解质的饱和溶液中, $c(\text{Ag}^+)$ 最小的是()。
- A. AgCl [$K_s^\ominus(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$]
- B. AgOH [$K_s^\ominus(\text{AgOH}) = 1.52 \times 10^{-8}$]
- C. Ag_2S [$K_s^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}) = 6.69 \times 10^{-50}$]
- D. Ag_2CrO_4 [$K_s^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$]
8. 无定形高聚物的橡胶态与分子热运动的关系是()。
- A. 分子链不能自由运动, 但链节可自由旋转
- B. 分子链能自由运动, 但链节不可以自由旋转
- C. 分子链和链节均可自由运动
- D. 分子链的热运动和链节的旋转运动均受限制
9. 由电对 Cu^{2+}/Cu 与 Zn^{2+}/Zn 组成原电池的 $E^\ominus = 1.10 \text{ V}$, 如铜半电池中加入少量的 NaOH 溶液, 则其电池电动势()。
- A. 大于 1.10 V B. 小于 1.10 V C. 不变 D. 等于 0 V
10. 将 pH 值 = 4.0 的盐酸溶液稀释一倍后, 则其 pH 值为()。
- A. 6 B. 2 C. $4 + \sqrt{2}$ D. $4 + \lg 2$

二、判断题(对的打“√”, 错的打“×”)

1. 在给定条件下, 正向自发进行的反应, 其逆反应不能进行。 ()
2. 为了保护地下铁制管道不被腐蚀, 其方法之一可用牺牲阳极的阴极保护法, 故可将铁管与铜块相连接。 ()
3. 已知在某温度范围内, 下列气相反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 不是(基)元反应。则在此温度范围内, 反应速率与浓度必定不符合下列关系: $v = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$ 。 ()
4. 对于(自发的)浓差电池: $(-)\text{Ag} | \text{AgNO}_3(c_1) || \text{AgNO}_3(c_2) | \text{Ag}(+)$, 可由能斯特方程推得, 其 25 °C 时的电动势 $E = 0.059 \lg(c_2/c_1)$, 且 $c_2 > c_1$ 。 ()
5. 电解时由于超电势的存在, 实际分解电压总是大于理论分解电压。 ()
6. 若有两种酸溶液 HX 和 HY, 已知其 pH 值相等, 则这两种酸的浓度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)也一定相等。 ()
7. 非金属元素之间形成的二元或多元化合物都不是离子化合物。 ()
8. 强酸性介质中腐蚀电池的阴极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$, 氢在阴极上的超电势越大, H_2 越难析出。 ()

9. BF_3 和 NF_3 都属于 AB_3 型分子,中心原子都是以 sp^2 杂化轨道成键的。

()

10. 分子晶体物质的物理性质与分子内部的共价键的强度直接有关。()

三、填空题

1. 已知在一定温度范围内, $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$ 为(基)元反应,则:

(1) 该反应的速率方程为 $v =$ _____; (2) 该反应的总级数为 _____ 级; (3) 其他条件不变,如果将容器的体积扩大到原来的 2 倍,则反应速率是原来的 _____ 倍。

2. 对于在标准条件下的原电池 $(-)\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{MnO}, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}(+)$, 当使负极电解质溶液 pH 值增大时,其电动势 E 值将 _____; 当使正极电解质溶液 pH 值减小时, E 值将 _____。

3. 在描述核外电子运动状态的四个量子数中,如 $n = 3, m = 0, m_s = +1/2$, 则角量子数 l 的可能取值是 _____。

4. 在寒冷的冬季,公路上结着冰,使地面很滑,易造成车祸。如果在公路上撒上些盐,冰就会融化。则此冰融化过程的(用下标 fus 表示固体融化过程) $\Delta_{\text{fus}} G$ _____ 0, $\Delta_{\text{fus}} S$ _____ 0, $\Delta_{\text{fus}} H$ _____ 0。(填“>”,“<”或“=”)

5. 将反应 $\text{FeCl}_2(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FeCl}_3(\text{aq})$ 组成原电池,可用图式表示为 _____。

6. $3p$ 符号表示主量子数为 _____,有 _____ 个原子轨道,最多可容纳电子数为 _____。

7. 符合下列电子结构特征的元素分别属于周期表中的哪个区?并写出元素符号。

(1) 第 3 周期最外层具有 2 个 s 电子、两个 p 电子的原子属 _____ 区,元素符号 _____;

(2) 外层有 6 个 3d 电子、两个 4s 电子的原子属 _____ 区,元素符号 _____;

(3) 最外层有 1 个 4s 电子,次外层 3d 轨道电子全充满的原子属 _____ 区,元素符号 _____;

(4) 最外层有 2 个 4s 电子,次外层有 8 个电子的原子属 _____ 区,元素符号 _____。

8. FeS 、 CuS 和 ZnS 等硫化物,有的溶于盐酸,有的则不溶,这主要是因为它们 _____。

9. 已知含氧酸 HBrO 、 HClO_3 、 H_2SO_3 、 HClO , 酸性由弱到强的顺序为_____。

10. As_2S_3 的胶团结构式为_____; 该溶胶在电场中向_____极移动。

四、简答题

1. I_2 蒸气呈紫色, I_2 溶于 CCl_4 或环己烷也呈紫色, 但是它溶于苯、乙醚、三乙胺等溶剂却要发生颜色的变化, 为什么?

2. 为什么氢卤酸酸性强度的次序为: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$?

五、计算题

1. 已知 CO 的氧化反应 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ 及有关热力学数据如下:

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-110.5	0	-393.5
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	198.0	205.0	214.0

(1) 通过计算说明在 298.15 K 和标准条件下, 此反应能否自发进行?

(2) 通过计算说明该反应在 298.15 K 时进行的程度如何?

(3) 若升高温度, 该反应的 K^\ominus 如何改变?

2. 在含有 Pb^{2+} 浓度为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液中加入 NaCl 使之沉淀, 试通过计算说明在 1.0 dm^3 的该溶液中至少应加入多少克 NaCl 晶体?

[已知 $K_s^\ominus(\text{PbCl}_2) = 1.6 \times 10^{-5}$, $M(\text{NaCl}) = 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

3. 对于反应 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NOCl}$ 的浓度变化和速率测定数据如下 (50°C):

序号	$c(\text{NO})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-3})$	$c(\text{Cl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-3})$	$v(\text{NOCl})/(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$
(1)	0.250	0.250	1.43×10^{-6}
(2)	0.250	0.500	2.86×10^{-6}
(3)	0.500	0.500	1.14×10^{-6}

(1) 写出该反应的速率方程式; (2) 计算 50°C 时该反应的速率常数 k ; (3) 计算当 $c(\text{NO}) = c(\text{Cl}_2) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率 v 。

4. 25 °C 时 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液中 $c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{NH}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 使 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 计算平衡时溶液 $c(\text{NH}_3) = ?$

研究生入学模拟试题(一) 答案

一、单项选择题

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

二、判断题

1. × 2. × 3. × 4. √ 5. √ 6. × 7. × 8. √ 9. × 10. ×

三、填空题

1. (1) $k[c(\text{NO})]^2 \cdot c(\text{Cl}_2)$ (2) 三 (3) 1/8 2. 增大 增大 3. 0, 1, 2
4. < > > 5. (-) $\text{Pt} | \text{FeCl}_2(\text{aq}), \text{FeCl}_3(\text{aq}) || \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}(+)$
6. 3 3 6 7. (1) p Si (2) d Fe (3) ds Cu (4) s K 8. K_s^\ominus 不同
9. $\text{HBrO}, \text{HClO}, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{HClO}_3$ 10. $[(\text{As}_2\text{S}_3) \cdot n\text{HS}^- \cdot (n-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$ 阳

四、简答题

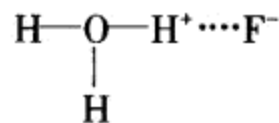
1. 答 由 I_2 的分子轨道能级图可知, $\pi 5p^*$ 与 $\sigma 5p^*$ 之间的能量差小, 电子吸收波长为 520 nm 的绿光, 因而呈紫色。如果 I_2 溶解在易给出了孤对电子溶剂 A (代表溶剂——苯、乙醚、三乙胺等) 中, 则 I_2 与 A 之间形成配位键。结果 $\text{I}_2 \cdot \text{A}$ 的 πe^* 和 σe^* 轨道间的能量差大于 I_2 的 π_{12}^* 与 σ_{12}^* 轨道间的能量差。电子跃迁所需能量变大, 因此吸收峰向短波方向移动, 因此一些 I_2 溶液的颜色就要改变。 CCl_4 和环己烷都是配位已达饱和的分子, 不能提供孤对电子给 I_2 , 不能改变 I_2 在这些溶剂中的能级, 结果就仍然呈紫色。

2. 答 氢卤酸的酸性强弱与下述电离反应有关:

$\text{HX}(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$ 。HF 酸性最弱是因为 F^- 是

一种特别的质子接受体, 与 H_3O^+ 通过氢键结合成强度很

大的离子对: 即使在无限稀的溶液中, 它的电解度也只有 15%; 而 HX 中 I^- 半径最大, 最易受水分子的极化而电离, 因而 HI 是最强的酸。



五、计算题

1. 解 (1) $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu \Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -566.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -173.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= -514.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

所以在题定条件下,反应能自发进行。

(2) $\ln K^\ominus(298.15 \text{ K}) = -\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/(RT) = 207.5$, 所以

$$K^\ominus(298.15 \text{ K}) = 1.31 \times 10^{90}$$

说明 298.15 K 时,该反应进行的程度很大。

(3) $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 为放热反应,所以升高温度, K^\ominus 减小。

2. 解 若产生 PbCl_2 沉淀,需 Cl^- 离子的浓度为

$$c(\text{Cl}^-) = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-5}}{0.010}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

需要加入的 NaCl 的质量为

$$58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1.0 \text{ dm}^3 = 2.34 \text{ g}$$

3. 解 (1) 从(I)组数据看, $c(\text{NO})$ 保持不变, $c(\text{Cl}_2)$ (II) 比(I)的浓度增加一倍,反应速率也增大一倍。即 $\nu \propto c(\text{Cl}_2)$ 。

再从(II)和(III)组数据看, $c(\text{Cl}_2)$ 保持不变, $c(\text{NO})$ (III) 是(II)的两倍,而(III)为(II)的4倍,即 $\nu \propto c^2(\text{NO})$ 。

将两式合并得: $\nu \propto c^2(\text{NO})c(\text{Cl}_2)$, 则该反应速率方程为: $\nu = kc^2(\text{NO})c(\text{Cl}_2)$ 。

(2) 由三组数据中的任一组,代入速率方程式中都可求得 k 。现在代入第3组数据: $k = \frac{\nu}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Cl}_2)} = \frac{1.14 \times 10^{-5}}{(0.500)^2 \times 0.500} = 9.12 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 当 $c(\text{NO}) = c(\text{Cl}_2) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时

$$\nu = kc^2(\text{NO})c(\text{Cl}_2) = 9.12 \times 10^{-5} \times 0.200^2 \times 0.200 = 0.73 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

事实上质量作用定律只适用于那些简单的一步完成的化学反应,即(基)元反应。

4. 解 已知 $K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 10^{7.05}$, $K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 10^{13.46}$, 则



反应前浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 0.10 1.0 0 1.0

反应后浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 0 $1.0 - 2 \times 0.10$ 0.10 $1.0 + 2 \times 0.10$



平衡浓度 / (mol · dm⁻³) x $0.80 + 2x$ $0.10 - x$ $1.2 - 2x$

$$K = \frac{K_f^\ominus(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-})}{K_f^\ominus(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)} = \frac{10^{13.46}}{10^{7.06}} = 2.6 \times 10^6$$

$$\frac{(0.10 - x)(1.2 - 2x)^2}{x \cdot (0.80 + 2x)^2} = 2.6 \times 10^6$$

x 很小, 所以 $\frac{0.10 \times 1.2^2}{x \cdot 0.80^2} = 2.6 \times 10^6$, $x = 8.7 \times 10^{-8}$

$$c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 8.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c(\text{NH}_3) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

研究生入学模拟试题(二)

一、单项选择题

1. 已知 298 K 时 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在该温度下的 K^\ominus 为()。

A. 1.2×10^{83} B. 3.5×10^{41} C. 2.7×10^{-42} D. 7.5×10^{-84}

2. 下列反应中, 反应的摩尔熵增加的是()。

A. $\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{g})$ B. $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{Fe}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{FeO}(\text{s})$
C. $4\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ D. $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$

3. 以电子对 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 组成原电池, 已知 $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, 则反应物是()。

A. MnO_4^- , Fe^{2+} B. MnO_4^- , Fe^{3+} C. Mn^{2+} , Fe^{2+} D. Mn^{2+} , Fe^{3+}

4. 金属 Fe 表面镀有 Zn 层, 当镀层破裂发生腐蚀时, 先被腐蚀的金属是()。

A. Fe B. Zn C. Fe、Zn 同时被腐蚀 D. 无法判断

5. 关于高聚物的物理性质的关系的说法正确的是()。

A. 线型高聚物一般具有较好的弹性 B. 线型高聚物都不具有弹性
C. 高聚物也可能完全结晶 D. 高聚物中结晶度越大的强度越小

6. 反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ 的速率表达式为 $v = k c_A c_B^2$, 则该反应一定是()。

A. 三级反应 B. 复杂反应 C. (基)元反应 D. 不能判断

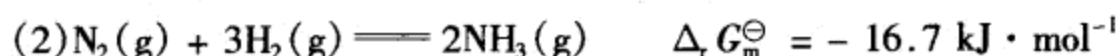
7. 决定多电子原子的轨道能量高低的量子数是()。

A. n B. n, l C. n, l, m D. n, l, m_s

8. 原子序数为 11 的元素原子在基态时, 其核外最高能量的电子的合理的四个量子数值是()。

- A. $n = 3, l = 0, m = 0, m_s = +1/2$ B. $n = 2, l = 0, m = \pm 1, m_s = +1/2$
 C. $n = 3, l = 1, m = 0, m_s = -1/2$ D. $n = 2, l = 2, m = 2, m_s = +1/2$

9. 反应



则在标准状态下()。

- A. 反应(1) 较(2) 快 B. 反应(2) 较(1) 快
 C. 两反应速率相等 D. 无法判断两反应的速率快慢

10. 已知: $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$, 则反应 $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+}(1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{Zn}$ 在 298.15 K 时的平衡常数 K^\ominus 及 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为()。

- A. 10^{37} , $212.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. 10^{-37} , $212.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 C. 10^{42} , $212.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. 10^{-42} , $-212.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

11. 下列能形成分子间氢键的物质是()。

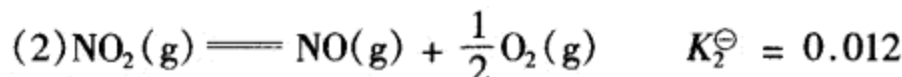
- A. NH_3 B. C_2H_2 C. HI D. H_2S

二、填空题

1. 写出下列配合物的名称:

- (1) $\text{Na}_2(\text{SiF}_6)$ _____; (2) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ _____;
 (3) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ _____。

2. 在温度为 700 °C 时, 有反应:



则反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 的平衡常数为 $K_3^\ominus =$ _____。

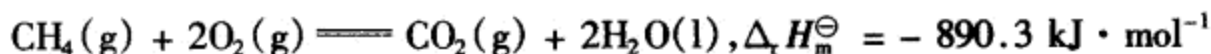
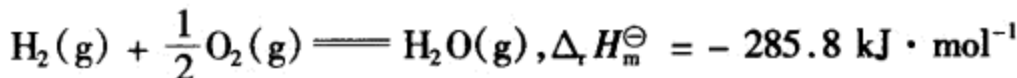
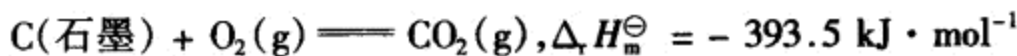
3. 已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ (为正极), $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ (为负极), 则反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) + \text{Cu}$ 的平衡常数为 _____。

4. 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 _____ 温度下可自发进行。

5. 某元素的基态原子在主量子数 $n = 5$ 的电子层上有 7 个 d 电子, 该元素的原子序数是 _____, 在 5d 轨道上的未成对电子数是 _____。

6. 在 298.15 K, 由下列三个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 数据可求得 $\Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g})$ 的数值为

_____。



7. 分子的诱导偶极与_____和_____有关。

8. 将 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HAc 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaAc 溶液等量混合, 此时混合液的 pH 为_____, 若将该混合液稀释一倍, 则其 pH 将_____ (填“增大”, “减小”或“不变”。已知 $K^\ominus(\text{HAc}) = 1.74 \times 10^{-5}$)。

9. 在第 4 周期中基态原子的成单电子数为 3 个的元素共有_____个, 原子序数分别为_____。

10. 当腐蚀电池发生电极极化使腐蚀电池的电动势必然_____。

三、判断题(对的打“√”, 错的打“×”)

1. AgCl 和 Ag_2CrO_4 的溶度积分别为 1.8×10^{-10} 和 1.1×10^{-12} , 则 AgCl 的溶解度大于 Ag_2CrO_4 的溶解度。 ()

2. 已知 298.15 K 和标准条件下, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 TiO_2 (金红石) 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 分别为 $-394.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-852.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则在该温度和压力条件下, 不能使 C(石墨) 从 TiO_2 (金红石) 中还原出金属钛的反应自发进行。 ()

3. 同一主量子数的原子轨道并不一定属于同一能级组。 ()

4. 相同浓度的 H_2CO_3 和 H_2SO_3 溶液中, $c(\text{SO}) > c(\text{CO})$, 则 H_2CO_3 溶液的 pH 值小于 H_2SO_3 溶液的 pH 值。 ()

5. 按照能源分类法, 地热能与核能均属“非再生能源”。 ()

四、简答题

为什么硼的最简单氢化物是 B_2H_6 而不是 BH_3 , 但硼的卤化物却能以 BX_3 形式存在?

五、计算题

1. 从某处遗物古书卷取出的小块纸片, 测得其中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值为现在活植物体内比值的 0.795 倍, 试估测这些古书卷的年龄(已知 ^{14}C 的 $t_{1/2} = 5720 \text{ a}$, 假定空气中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比例历年不变)。

2. 室温下, 0.010 mol 的 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ 溶于 1.0 L 、 $0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中(设

体积不变), 计算该溶液中游离的 Ag^+ 、 NH_3 和 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的浓度。

3. 已知 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, 求 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{aq})$ 。

4. 已知 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $K_s^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.8 \times 10^{-39}$, $K_s^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 4.86 \times 10^{-17}$, 在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 组成的半电池中加入 NaOH , 达到平衡时保持 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求此时 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = ?$, $E^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2] = ?$

研究生入学模拟试题(二) 答案

一、单项选择题

1. A 2. A 3. D 4. B 5. A 6. A 7. B 8. A 9. D 10. B 11. A

二、填空题

1. (1) 六氟合硅(IV)酸钠(氟硅酸钠) (2) 四羟基合锌(II)酸钾
(3) 二氯化一氯·六氨合钴(III)

2. $K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus = 20 \times 0.012 = 0.24$ 3. $K^\ominus = 1.58 \times 10^{37}$ 4. $T \geq 1110 \text{ K}$

5. 77 3 6. $-74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 7. 外加电场强度 分子极化率

8. 4.46 不变 9. 34 23、27、33 10. 变小

三、判断题

1. \times 2. \checkmark 3. \checkmark 4. \times 5. \times

四、简答题

答 如果 BH_3 分子存在的话, 则其结构为 B 还有一个空的 2p 轨道没有参与成键; 如果该轨道能用来成键, 将会使体系的能量进一步降低, 故从能量来说 BH_3 是不稳定体系。 B_2H_6 中由于所有的价轨道都用来成键, 分子的总键能比两个 BH_3 的总键能大, 故 B_2H_6 比 BH_3 稳定(二聚体的稳定常数为 106)。 BF_3 中 B 以 sp^2 杂化, 每个杂化轨道与 F 形成 σ 键后, 垂直于分子平面 B 有一个空的 p 轨道, 3 个 F 原子各有一个充满电子的 p 轨道, 它们互相平行, 形成了 π_4^6 键, 使 BF_3 获得额外的稳定性。但 BH_3 中 H 原子没有像 F 原子那样的 p 轨道, 故不能生成大 π 键。

H
..
B:H
..
H

五、计算题

1. 解 先算出其一级反应速率常数 k

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = 0.693/5720 \text{ a} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

又

$$x = 0.795x_0, \quad \lg(x_0/x) = kt/2.303$$

所以

$$\lg \frac{1.000}{0.795} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1} \cdot t/2.303$$

得 $t = 1900 \text{ a}$ 即上述古书卷至今已有 1900 年的历史了。2. 解 因为 $K_f^\ominus[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1.67 \times 10^7$ 很大, 可假设溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后全部生成了 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, 则

	Ag^+	+	2NH_3	\rightleftharpoons	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
反应前浓度 / (mol · L ⁻¹)	0.010		0.030		0
反应后浓度 / (mol · L ⁻¹)	0		0.030 - 0.020		0.010
平衡浓度 / (mol · L ⁻¹)	x		0.010 + 2 x		0.010 - x

$$\frac{0.010 - x}{x \cdot (0.010 + 2x)^2} = K_f^\ominus = 1.67 \times 10^7$$

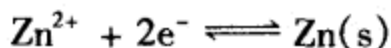
$$0.010 - x \approx 0.010, \quad 0.010 + 2x \approx 0.010$$

$$\frac{0.010}{x \cdot 0.010^2} = 1.67 \times 10^7, \quad x = 6.0 \times 10^{-6}$$

$$c(\text{Ag}^+) = 6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. 解



$$\Delta_r G_m^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}), \quad \Delta_r G_m^\ominus = -nFE(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$-\Delta_r G_m^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) = -nFE(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) = 2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol} \times (-0.763 \text{ V}) = -147236 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -147.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. 解 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$ 当 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$c(\text{Fe}^{3+}) = K_s^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3], \quad c(\text{Fe}^{2+}) = K_s^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_2]$$

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

$$= E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{K_s^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{K_s^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$

$$= 0.769 \text{ V} + 0.059 2 \lg \frac{2.8 \times 10^{-39}}{4.86 \times 10^{-17}} = -0.55 \text{ V}$$



当 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$E[\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2] = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -0.55 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \text{即 } E[\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2] &= E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 2 \lg \frac{K_s^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{K_s^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_2]} \\ &= -0.55 \text{ V} \end{aligned}$$



图书在版编目(CIP)数据

普通化学知识要点与习题解析/桑希勤,关淑霞主编.
—哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2005

ISBN 7-81073-706-6

I.普… II.①桑…②关… III.普通化学—高等学校—自学参考资料 IV.O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 060753 号

内 容 简 介

本书是以浙江大学编写的《普通化学》(第五版)教材为依据,针对教材的特点,章节安排与教材一致,每章包括:知识要点、书后思考题解答、书后习题解析、同步训练题及同步训练题答案等五部分内容。

本书可使学习普通化学课程的学生熟练解题的方法,巩固所学的知识及开拓视野,也可供教师参考。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市东大直街 124 号
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001
新华书店经销
肇东粮食印刷厂印刷

*

开本 787mm×960mm 1/16 印张 12 字数 217 千字

2005 年 7 月第 1 版 2006 年 1 月第 2 次印刷

印数:3 001—6 000 册

定价:15.80 元

PDG



P r e f a c e

前言

“普通化学”是一门现代化学导论课程,是非化学化工类工科专业的重要理论基础课。教学目标是要给学生以高素质的化学通才教育。通过化学反应基本规律和物质结构理论的学习,使学生了解当代化学学科的概貌,能运用化学的理论、观点、方法,审视公众关注的环境污染、能源危机、新兴材料、生命科学、健康与营养等社会热点话题,了解化学对人类社会的作用和贡献。对工科专业,着重把化学的理论、方法与工程技术的观点结合起来,用化学的观点分析、认识工程技术中的化学问题。培养学生独立分析问题、解决问题的能力。

本书是以浙江大学普通化学教研组编写的《普通化学》(第五版)教材为依据而编写的辅助教材。本书的目的是:帮助学生理解普通化学的基本原理和基本概念;培养学生的科学思维能力;并帮助学生逐渐提高应用基础知识来分析解决实际问题的能力。本书的主要内容包括:教材各章的主要公式及其适用条件;教材中的思考题和习题解答;还选编了一部分同步训练题,并附有解答。同时,为了便于教学中使用,我们还给出了几套模拟试题以及考研模拟试题。

本书中的名词、术语及公式、符号均完全与浙江大学普通化学教研组编写的《普通化学》(第五版)教材一致,所使用的基础数据亦皆取自该教材后的附录。

全书共分八章,由桑希勤、关淑霞主编,哈尔滨工程大学王君主审。

由于编者水平有限,书中难免存在不当甚至错误之处,敬请各位同仁和读者不吝赐教和指正。

编 者

2005 年 5 月

浙江
大学
化学
系
PDG

第1章 热化学与能源	1
知识要点	1
1.1 主要内容	1
1.2 基本要求	2
书后思考题解答	3
书后习题解析	8
同步训练题	16
同步训练题答案	18
第2章 化学反应的基本原理与大气污染	20
知识要点	20
2.1 主要内容	20
2.2 基本要求	21
书后思考题解答	22
书后习题解析	29
同步训练题	41
同步训练题答案	44
第3章 水化学与水污染	45
知识要点	45
3.1 主要内容	45
3.2 基本要求	46
书后思考题解答	46
书后习题解析	53
同步训练题	63
同步训练题答案	65
第4章 电化学与金属腐蚀	67
知识要点	67
4.1 主要内容	67
4.2 基本要求	68
书后思考题解答	68

书后习题解析	74
同步训练题	84
同步训练题答案	87
第5章 物质结构基础	88
知识要点	88
5.1 主要内容	88
5.2 基本要求	88
书后思考题解答	89
书后习题解析	93
同步训练题	98
同步训练题答案	101
第6章 元素化学与无机材料	103
知识要点	103
6.1 主要内容	103
6.2 基本要求	103
书后思考题解答	104
书后习题解析	110
同步训练题	119
同步训练题答案	121
第7章 高分子化合物与材料	123
知识要点	123
7.1 主要内容	123
7.2 基本要求	123
书后思考题解答	124
书后习题解析	128
同步训练题	134
同步训练题答案	136
第8章 生命物质与人体健康	137
知识要点	137

8.1 主要内容	137
8.2 基本要求	137
书后思考题解答	138
书后习题解析	142
附录一 模拟试题	148
模拟试题(一)	148
模拟试题(一)答案	151
模拟试题(二)	153
模拟试题(二)答案	157
模拟试题(三)	159
模拟试题(三)答案	162
模拟试题(四)	164
模拟试题(四)答案	167
附录二 研究生入学模拟试题	170
研究生入学模拟试题(一)	170
研究生入学模拟试题(一)答案	174
研究生入学模拟试题(二)	176
研究生入学模拟试题(二)答案	179
参考文献	182

