

农林课程提高与应试丛书

无机及分析化学

典型题解析及自测试题

主 编	赵晓农		
副主编	张增强	孟昭福	
编 者	毛富春	孟昭福	杨淑英
	张增强	赵晓农	

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是以高等农林院校的“无机及分析化学教学大纲”为依据,配合现行使用的《无机及分析化学》教材编写的辅助教材。全书共分为三部分:第一部分为典型题解析,共包括十三章,每章又分为内容提要、典型题解析、习题三个模块。第二部分为自测试题,包括三套自测试题和二套硕士研究生入学考试题。第三部分为附录,给出了各章的习题及自测试题的参考答案。本书以典型题为主线,突出典型题的典型性、代表性,给出了典型题的解题思路和详细解题过程,指出了其特点,通过评注以开阔解题思路。

本书可作为高等农林院校学生学习《无机及分析化学》课程的辅助教材,也可作为报考硕士研究生的人员的复习辅导材料。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学典型题解析及自测试题/张增强等编. 西安:西北工业大学出版社,2002.4

(农林课程提高与应试丛书/赵晓农主编)

ISBN 7-5612-1459-6

. 无... . 张... . 无机化学-高等学校-解题
分析化学-高等学校-解题 . 061-44 065-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 013636 号

出版发行:西北工业大学出版社

通讯地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072 电话:029-8493844

网 址: <http://www.nwpup.com>

印 刷 者:陕西兴平印刷厂

开 本:850 mm × 1 168 mm 1/32

印 张:8.75

字 数:215 千字

版 次:2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月第 1 次印刷

印 数:1~5 000 册

定 价:12.00 元

农林课程提高与应试丛书编委会

- 主任委员

李振岐(中国工程院院士,西北农林科技大学博士生导师,教授)
- 副主任委员

张波(西北农林科技大学副校长,教授)

王蒂(甘肃农业大学校长,教授)

周泽扬(西南农业大学副校长,教授)

修耀华(贵州大学副校长,教授)

何慧星(石河子大学副校长,教授)

张近乐(西北工业大学出版社副总编,副编审)
- 委员

刘光祖 卢恩双 张继澍 贺学礼

赵晓农 周文明 张社奇 王保莉
- 丛书策划

何格夫

序

李振岐^{*}

21 世纪, 社会对德才兼备的高素质科技人才的需求更加迫切。通过行之有效的途径和方法培养符合时代要求的优秀人才, 是摆在全社会尤其是高等院校和科学研究所面前的一个艰巨而现实的问题。

为了强化素质教育, 使大学生学有所长, 增强才智, 高等教育部门各有关单位对高等学校公共基础课、技术基础课到专业课的整个教学过程做了大量细致的工作。与之相配合, 不少出版社也相继出版了指导学生理解、领会教学内容, 增强分析、解决问题能力的辅导读物, 其中多数是面向理工院校学生的。这些辅导读物, 极大地满足了大学生学习相关课程的需求。

对于农林院校来说, 学生们同样需要合适的参考书来帮助他们掌握课程重点和难点, 明确解题思路、方法和技巧, 提高课程学习能力和水平。不过, 这类读物目前比较少见。基于此, 西北工业大学出版社的同志们深入作者、读者之中, 进行深入的市场调查研究, 在广泛听取意见的基础上, 组织了众多在农林院校执教多年, 具有较高学术造诣的一线教师, 精心编撰了这套旨在有效指导农林院校学生学习相关课程, 为今后参加课程结业考试、研究生入学

^{*} 李振岐, 男, 中国工程院院士, 植物病理学家和小麦锈病专家, 我国小麦锈病研究和植物免疫学教学的主要奠基人之一。现为西北农林科技大学植保系教授、博士生导师, 杨凌国家农业高新技术产业示范区专家组组长。

考试及为以后工作提供帮助的参考书。

该套丛书首批推出 9 种,所有书稿几经修改,并经同行专家审定。内容选材符合课程基本要求,并且重在加深对知识的理解和提高读者分析问题、解决问题的能力。我热情地向大家推荐这套丛书,希望它能对广大读者的学习有所帮助,更期望它能在强化素质教育、推动教学改革方面起到积极作用。

出版说明

随着经济建设的快速发展和科教兴国战略的实施,社会对高素质专业人才的需求更加迫切。崇尚知识,攻读学位,不仅是一种知识价值的体现,更是社会进步的标志。

过去,农林院校因为带着个“农”字,故一向不在热门之列。不过今年情况有所不同,因为“九五”特别是“十五”规划、“西部大开发”战略的实施,农业开发得到重视,农业单位的积极性得到调动,农业院校毕业生就业的形式随之发生变化。以河南农业大学为例,今年毕业1 000人,用人单位的需求达到了3 000人,西南农业大学毕业生的供需比则达到了1:4,许多农业院校尤其是重点院校的毕业生也变得甚为“抢手”,专业方面畜牧、园艺显得比往年更热,一些冷门专业也开始受到青睐。预计在未来的几年里,将会有更多的单位投身到农业建设中,同时也需要更多的农林院校毕业生。

为了配合全国各农林院校加强高素质、知识型人才的培养,西北工业大学出版社精心策划和组织编写了《农林课程提高与应试丛书》,首期推出9种公共基础课,其他课程将陆续出版。

本丛书具有以下4大特点。

1.选题新颖,独树一帜

根据市场需求,全国首家有针对性、有计划性地推出整套农林院校课程的辅导学习用书,填补市场空白,一改广大农林院校学生找不到相关辅导书的尴尬局面。

2.紧扣大纲,严把尺度

丛书紧紧围绕国家教育部制定的教学大纲和研究生入学考试

大纲,按照“基础知识 - 例题解析 - 自测实战”的主线,把握住内容的深浅程度,既保证课程学习时开卷有益,又能对复习应试行之有效。

3. 重视能力,提高技巧

丛书严格遵从不管是课程学习还是考试,其最终目的都是为了提高学生分析问题、解决问题的能力这一主旨,重在通过阐明基础要点及典型例题解析来引导学生掌握学习知识和解决实际问题的方法与技巧,以提高个人的综合素质。

4. 选材得当,重点突出

参加本丛书编写的作者均是从事教学工作多年的资深教师,因此,在丛书内容的取舍、材料的选编以及文字表达方面能更胜一筹,使丛书内容详略得当,材料全而不滥,讲解精而易懂,注释简明扼要。

本丛书的出版得到了多方面的支持和关心,西北农林科技大学、中国农业大学、华中农业大学、华南农业大学、西南农业大学等单位的有关人士为本丛书的出版出谋划策,提出了许多建设性的意见和建议。79岁高龄的中国工程院院士、西北农林科技大学李振岐教授,献身教育事业50余年,德高望重,学识渊博,他在百忙之中出任本丛书的编委会主任,并为本丛书作序,充分肯定了本丛书的价值。为此,我们一并表示衷心的感谢。

我们坚信,这套丛书将为在书海中勤奋进取的同学们指引一条通向成功的捷径,也必将成为在知识海洋中遨游的学子们不断搏击、获取胜利的力量源泉。

丛书编委会

2001年10月

前 言

“无机及分析化学”是高等农林院校的大部分专业开设的一门必修的基础课。包括了以前开设的“普通化学”和“定量分析”两门课程的全部内容。“无机及分析化学”在农林院校的教学中占有举足轻重的地位，它为相应专业的后续课程的学习建立了坚实的基础。长期以来我们在教学实践中体会到，本课程的内容多，课时相对较少。同时一般都在大学一年级的第一学期开设，学生学习的困难也较大。特别是在许多专业的硕士研究生入学考试科目中安排有本课程，而这类参加考研的学生对本课程的学习已经是三年多前的事情了，其复习难度必然会加大。为适应上述两类学生对“无机分析化学”课程的学习和复习、练习的需要，我们编写了这本“无机及分析化学典型题解析及自测试题”。

本书共分为十三章，其内容基本与“无机及分析化学教学大纲”的要求一一对应。在每章首先概括性地总结了相关教学内容，知识点和难点、重点。然后给出一定数量的典型例题，并且进行详细的解题思路的分析，力争举一反三，触类旁通。每个典型题都有完整详尽的解答，最后给出了对典型题的评注，使读者能够更深刻地理解此题的内涵。典型题在选择时考虑了其教学内容和学习的特点，题型各有侧重。

本书的编写人员均是长期从事“无机及分析化学”课程教学的第一线教师，他们对本课程的教学内容有较为全面的认识，非常了解学习本课程的学生的需求和学生结业考试及研究生入学考试的情况。因此我们希望本书既能成为本科学生学习《无机及分析化学》的得力助手，又可以成为考研复习的必备参考书。

本书由赵晓农主编，参加编写的人员有：毛富春（第九、十章及自测试题五）、孟昭福（第六、七、八章及自测试题二）、杨淑英（第四、五章及自测试题三）、张增强（第一、二、三章及自测试题一）、赵晓农（第十一、十二、十三章及自测试题四）。

由于编者的水平有限，书中不尽完善和错漏之处请读者批评指正。

编 者

2002 年 1 月

目 录

第一部分 典型题解析

第一章 溶液.....	1
一、内容提要.....	1
二、典型题解析.....	5
三、习题	10
第二章 胶体	12
一、内容提要	12
二、典型题解析	17
三、习题	19
第三章 化学反应速率与化学平衡	21
一、内容提要	21
二、典型题解析	28
三、习题	34
第四章 化学热力学基础	37
一、内容提要	37
二、典型题解析	43
三、习题	50

第五章 物质结构简介	55
一、内容提要	55
二、典型题解析	62
三、习题	69
第六章 定量分析概论	73
一、内容提要	73
二、典型题解析	87
三、习题	99
第七章 酸碱平衡.....	101
一、内容提要.....	101
二、典型题解析.....	108
三、习题.....	116
第八章 酸碱滴定.....	118
一、内容提要.....	118
二、典型题解析.....	124
三、习题.....	137
第九章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法.....	140
一、内容提要.....	140
二、典型题解析.....	142
三、习题.....	149
第十章 配位化合物和配位滴定法.....	153
一、内容提要.....	153
二、典型题解析.....	157
三、习题.....	168

第十一章 氧化还原反应和氧化还原滴定法.....	173
一、内容提要	173
二、典型题解析	178
三、习题	188
第十二章 电位分析法.....	191
一、内容提要	191
二、典型题解析	195
三、习题	199
第十三章 吸光分析法.....	201
一、内容提要	201
二、典型题解析	204
三、习题	206

第二部分 自测试题

自测试题一.....	207
自测试题二.....	212
自测试题三.....	218
自测试题四.....	224
自测试题五.....	229

附录 习题及自测试题答案

习题答案.....	237
自测试题答案.....	258

第一部分 典型题解析

第一章 溶 液

一、内容提要

(一) 本章重点

本章的重点是物质的量及其单位的使用、溶液浓度的表示方法和稀溶液的依数性。

1. 物质的量及其单位的使用方法

(1) 物质的量及其单位摩尔的使用方法

物质的量是 7 个基本物理量之一,它是以阿佛加德罗常数为计数单位,表示组成物质的基本单元数目多少的物理量,常用符号“ n ”表示。它的单位名称是摩尔,符号为“mol”。

物质的量作为七个基本物理量之一,与其他 6 个基本物理量的根本区别在于在描述体系的物质的量时必须指明所指物质的基本单元,并规定物质的基本单元必须以该物质的化学符号(国际符号)表达。一般泛指时以 B 代表基本单元,且写做“ n_B ”;特指时,基本单元写在与物质的量“ n ”齐线的括号里,如 $n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)$, n

$(\frac{1}{2}\text{KMnO}_4)$ 等。

在用到物质的量的单位“摩尔”时,也应指明所指物质的基本单元,如 0.25 mol 的 H_2 , 0.50 mol 的 Mg^{2+} , 1 mol 的 ^{12}C 等。

(2) 物质的量的导出量及摩尔的组合单位的使用方法

与物质的量及其单位“摩尔”的使用方法相同,在用到物质的量的导出量及摩尔的组合单位时,也应指明所指物质的基本单元。例如,常用的物质的量的导出量有“摩尔质量” M_B 和“物质的量浓度” c_B 等,我们可以说 $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g/mol}$, $M(2\text{NaOH}) = 80 \text{ g/mol}$, $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1245 \text{ mol/L}$, $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1000 \text{ mol/L}$ 等和 0.15 mol/L 的 HCl , 0.100 mol/L 的 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 等等。

2. 溶液浓度的表示方法

在无机及分析化学中常用的溶液浓度的表示方法有:物质的量浓度、质量摩尔浓度、物质的量分数浓度等。

(1) 物质的量浓度

根据 SI 的定义,若体积为 V 的溶液中含有溶质 B 的物质的量为 n_B ,该溶液的物质的量浓度 c_B 为

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

其 SI 单位为 mol/m^3 ,常用单位为 mol/dm^3 或 mol/L 。物质的量浓度与溶液的体积有关,受温度和压力的影响而变化。

若溶液中溶质 B 的质量为 m_B ,溶质 B 的摩尔质量为 M_B 时,则上式可写为

$$c_B = \frac{m_B}{M_B V}$$

在计算时,应注意运算式中各物理量单位的统一。

(2) 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A , 称为该溶液的质量摩尔浓度, 常用 b_B 表示, 其数学表达式为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

其 SI 单位为 mol/kg 。质量摩尔浓度与体积无关, 故不受温度变化的影响, 常用于科学研究中。

(3) 物质的量分数浓度

溶质的物质的量占溶液总的物质的量的分数称为该溶液的物质的量分数浓度。该浓度不受温度变化的影响, 常用于溶液的物理性质或溶质与溶剂之间物质的量的关系研究。

设某溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成, 溶质与溶剂的物质的量分别为 n_B 和 n_A , 溶液总的物质的量为 $n_B + n_A$, 则溶液的物质的量分数浓度为

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

3. 稀溶液依数性产生的原因及其相关计算

(1) 溶液蒸汽压下降 —— 拉乌尔(Raoult) 定律

在一定温度下, 难挥发的非电解质稀溶液的蒸汽压下降与溶解在溶剂中的溶质的摩尔分数成正比, 而与溶质的本性无关。

其数学表达式为

$$p = x_B \cdot p^0$$

式中 $x_B = n_B / (n_A + n_B)$;

n_B —— 溶质 B 的物质的量;

n_A —— 溶剂 A 的物质的量;

p^0 —— 纯溶剂的蒸汽压。

上式也可以表示为

$$p = p^0 \cdot x_A$$

即难挥发的非电解质稀溶液的蒸汽压与溶剂的物质的量分数浓度成正比。

对于稀溶液而言, $n_A \gg n_B$, 即 $n_A + n_B \approx n_A$, 故可得

$$p = \frac{n_B}{n_A} \cdot p^0$$

由于 $n_A = m_A / M_A$, 代入上式得

$$p = M_A p^0 \frac{n_B}{m_A} = K b_B$$

式中 $K = M_A p^0$, 称为蒸汽压下降常数。对于水溶液, 它等于 1 mol/kg 的水溶液的蒸汽压的下降值, 一般由试验测定。

由上式可知, 拉乌尔定律又可表述为: 在一定温度下, 难挥发的非电解质稀溶液的蒸汽压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

(2) 溶液的沸点升高

难挥发非电解质稀溶液的沸点上升 T_b 与溶液的质量摩尔浓度 b_b 成正比, 而与溶质的本性无关。

$$T_b = K_b \cdot b_b$$

式中 K_b 称为溶液的沸点上升常数, 其单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。一般 K_b 值由实验测定。溶剂不同, K_b 不同。

(3) 溶液的凝固点降低

难挥发非电解质稀溶液的凝固点下降 T_f 与溶液的质量摩尔浓度 b_b 成正比, 而与溶质的本性无关。

$$T_f = K_f \cdot b_b$$

式中 K_f 称为溶液的凝固点下降常数, 其单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ 。一般 K_f 值由实验测定。溶剂不同, K_f 不同。

(4) 溶液的渗透压

难挥发非电解质稀溶液的渗透压与绝对温度和溶液的物质的量浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

$$= c_B \cdot R \cdot T$$

式中 —— 溶液的渗透压, kPa;

c_B —— 溶液的物质的量浓度, mol/L;

R —— 摩尔气体常数, 其值为 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$;

T —— 绝对温度, K。

对于很稀的水溶液, 溶液的物质的量浓度 c_B 近似地等于质量摩尔浓度 b_B , 所以渗透压公式也可写为

$$= b_B \cdot R \cdot T$$

(二) 本章难点

本章的难点之一是物质的量及其导出量的使用规则, 即在使用此类物理量时要求指明所指物质的基本单元, 尤其是当所指物质的基本单元发生变化时, 此类物理量的变化; 难点之二是稀溶液的依数性计算过程中不同物理量单位的换算。

二、典型题解析

例 1.1 计算在 293 K 时, 密度为 1.84 g/ml , 质量百分比浓度为 98.3% 的硫酸溶液的浓度: (1) $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$ (2) $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$

分析 根据硫酸溶液的密度和质量百分比浓度, 先计算出一定质量的硫酸溶液的体积和 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 及 $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$, 再依据物质的量浓度定义分别计算出 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解 (1) 求 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$

根据质量百分比浓度的定义可知, 100 g 溶液的体积为

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1.84 \times 1000} = 0.0543 \text{ L}$$

含 98.3% H_2SO_4 的溶液的物质的量为

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{98.3}{98.1} = 1.00 \text{ mol}$$

根据物质的量浓度的定义

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{1.00}{0.0534} = 18.7 \text{ mol/L}$$

(2) 求 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$

以 $(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为基本单元的硫酸溶液的物质的量为

$$n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{98.3}{49.1} = 2.00 \text{ mol}$$

根据物质的量浓度定义可得

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{2.00}{0.0543} = 36.9 \text{ mol/L}$$

【评注】 通过该例可以看出,同一物系,物质的基本单元选择不同,则该物系的物质的量浓度大小也不同,它们之间的换算关系式为

$$c(bB) = \frac{1}{b}c(B)$$

上式中 b 为系数,可以为整数,也可以为分数;该关系来源于该物系物质的量有如下关系

$$n(bB) = \frac{1}{b}n(B)$$

通过该例的解法,我们还可以得出某一溶液的物质的量浓度与质量百分比浓度的换算关系式为

$$c_B = \frac{\rho \cdot a\% \cdot 1000}{M_B} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

上式中, ρ 为溶液的密度; $a\%$ 为溶液的质量百分比浓度。

例 1 2 30.00 mL NaCl 饱和溶液重 36.009 g, 将其蒸干后得 NaCl 9.519 g, 求该溶液的: (1) 物质的量浓度; (2) 质量摩尔浓度; (3) 物质的量分数浓度。

分析 这是一个已知溶液中溶质和溶剂的质量与溶液总体积, 求算溶液不同浓度的典型例题, 只要知道溶质和溶剂的摩尔质量, 则可计算出溶质和溶剂的物质的量, 根据公式可计算出不同的浓度。

解 已知 $m(\text{NaCl}) = 9.519 \text{ g}$, $M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g/mol}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g/mol}$, $V = 30.00 \text{ mL}$

则 30.00 mL 的溶液中水的质量为

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 36.009 - 9.519 = 26.49 \text{ (g)}$$

(1) 求物质的量浓度

根据 $c_B = \frac{n_B}{V}$ 可得

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V} = \frac{9.519 \times 1000}{58.44 \times 30.00} = 4.529 \text{ mol/L}$$

(2) 求质量摩尔浓度

根据 $b_B = \frac{n_B}{m_A}$ 可得

$$b(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{9.519 \times 1000}{58.44 \times 26.49} = 6.149 \text{ mol/kg}$$

(3) 求物质的量分数浓度

根据 $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ 可得

$$x_{\text{NaCl}} = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} =$$

$$\frac{9.519/58.44}{9.519/58.44 + 26.49/18.02} = 0.09976$$

【评注】 该题考查的是对溶液不同浓度定义的理解掌握情况,只要对溶液不同浓度的定义有正确的理解,则不难计算出相应的浓度。

例 1.3 20 时葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (摩尔质量为 180 g/mol) 15.0 g , 溶解于 200 g 水中, 试计算溶液的蒸汽压、沸点、凝固点和渗透压(20 时水的蒸汽压为 2333.14 Pa , H_2O 的沸点上升常数为 $0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2O 凝固点下降常数为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

分析 溶液的蒸汽压可直接通过相应的公式进行计算; 该溶液的沸点、凝固点的计算, 则应先计算出该溶液的质量摩尔浓度, 并通过相关公式计算出沸点的升高值、凝固点的降低值, 再与纯水的沸点和凝固点的温度相结合, 得到该溶液的沸点、凝固点; 溶液渗透压的计算, 则应通过稀溶液物质的量浓度与质量摩尔浓度之间的近似相等关系, 用渗透压公式进行计算。

解 (1) 计算溶液的蒸汽压

根据公式 $p = p^0 \cdot x_A$ 可得

$$p = p^0 \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{2333.14 \times 200/18.02}{200/18.02 + 15.0/180} = 2315.78 \text{ Pa}$$

也可先计算出该溶液蒸汽压的降低值, 再与纯水的蒸汽压相比较, 得到溶液的蒸汽压值。如:

$$\begin{aligned} p &= M_A p^0 \cdot \frac{n_B}{m_A} = \\ &2333.14 \text{ Pa} \times \frac{18.02}{1000} \times \frac{15.0/180}{200/1000} = 17.52 \text{ Pa} \\ p &= p^0 - p = 2333.14 \text{ Pa} - 17.52 \text{ Pa} = \\ &2315.62 \text{ Pa} \end{aligned}$$

(2) 计算溶液的沸点

根据公式 $T_b = K_b \cdot b_b$ 可得

$$T_b = 0.512 \times \frac{15.0/180}{200/1000} = 0.213 \text{ K}$$

所以溶液的沸点为

$$T_b = 373.15 + 0.213 = 373.36 \text{ K}$$

即该溶液的沸点为 100.21 。

(3) 计算溶液的凝固点

根据公式可 $T_f = K_f \cdot b$ 得

$$T_f = 1.86 \times \frac{15.0/180}{200/1000} = 0.775 \text{ K}$$

所以溶液的凝固点为

$$T_f = 273.15 \text{ K} - 0.775 \text{ K} = 272.3 \text{ K}$$

即该溶液的凝固点为 -0.78 。

(4) 计算溶液的渗透压

根据公式 $\pi = b_b \cdot R \cdot T$ 可得

$$= \frac{15.0/180}{200/1000} \times 8.314 \times 293 = 101.484 \text{ kPa}$$

【评注】 这是一类典型的稀溶液依数性的计算问题,由于难挥发非电解质稀溶液的依数性之间有联系,其联系的桥梁是溶液的质量摩尔浓度,只要计算出该溶液的质量摩尔浓度,则可依据相关公式,分别计算出溶液的蒸汽压的下降值、沸点的升高值、凝固点的降低值和渗透压,再与纯水的有关数据相结合,求出该溶液的有关数据。在这里要特别注意,当把渗透压公式中的物质的量浓度替换为质量摩尔浓度时,假设溶液是很稀的,且溶液的密度等于 1.00 g/cm^3 。

例 1.4 在 298 g 水中溶解 25.0 g 某有机物,该溶液在 -3.0 结冰。求该有机物的摩尔质量。

分析 该水溶液凝固点的降低是由于有机物的溶解所引起的,凝固点的降低值与该溶液的质量摩尔浓度有关,通过质量摩尔

浓度与溶质的摩尔质量的关系,根据凝固点的降低值公式,可求出该有机物的摩尔质量。

解 根据公式 $T_f = K_f \cdot b_B$ 可得

$$3.0 = 1.86 \times \frac{25.0}{298.1000}$$

求解得 $M = 52 \text{ g/mol}$

【评注】 这是利用凝固点降低来测定有机物质分子量的典型例题,在实际应用中,只要有机物能溶解于水或其他溶剂中,并不发生副反应,都可通过溶液凝固点的降低值来测定其分子量。

三、习 题

1. 填空题

(1) 密度为 1.19 g/mL , 质量百分比浓度为 38.0% 的盐酸溶液, 其物质的量浓度 $c(\text{HCl}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/L}$, $c(\frac{1}{2} \text{HCl}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/L}$ 。

(2) 已知乙醇水溶液中乙醇的物质的量分数是 0.05 , 且该溶液的密度为 $0.997 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 则溶液中 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的质量摩尔浓度为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/kg}$, 该溶液 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的物质的量浓度为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/L}$ 。

(3) 0.402 g 萘(C_{10}H_8) 溶于 26.6 g 氯仿中所得溶液的沸点比纯氯仿高 0.455 , 则氯仿的沸点升高常数为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4) 2.60 g 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 溶于 50.0 g 水中, 则此溶液在标准压力时的沸点为 $\underline{\hspace{2cm}}$; 凝固点为 $\underline{\hspace{2cm}}$ (已知水的沸点升高常数和凝固点下降常数分别为 $0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

(5) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。将上述水溶液按其蒸汽压增大的顺序排列为 $\underline{\hspace{2cm}}$; 上述水溶液按渗透压由大到小的顺序排列为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(6) 樟脑熔点为 178°C , 取某有机物晶体 0.014 g 与 0.20 g 樟脑熔融混合后, 测定其熔点为 162°C , 已知樟脑的 $K_{\text{f}} = 40\text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则此物质的相对分子质量为_____。

2. 1.00 g 胰岛素溶于 100 g 水所配成的溶液, 在 25°C 时渗透压为 4.32 kPa , 计算胰岛素相对分子质量。

3. 在 25°C 时, 将 2.00 g 某化合物溶于 1.00 kg 水中的渗透压与在相同温度时将 0.800 g 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 和 1.20 g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于 1.00 kg 水中的渗透压相同。求: (1) 此化合物的相对分子质量; (2) 此化合物溶液的凝固点; (3) 此化合物溶液蒸汽压的下降值。(25°C 时水的饱和蒸汽压为 3.17 kPa , 题中稀溶液的密度可取为 1.00 g/mL)。

4. 已知某水溶液的凝固点为 272.15 K , 求: (1) 此溶液的沸点; (2) 298.15 K 的蒸汽压和渗透压。(已知 298.15 K 时水的饱和蒸汽压为 3.17 kPa , 水的沸点升高常数和凝固点下降常数分别为 $0.52\text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.86\text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

5. 当 3.24 kg 硝酸汞 [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$] 溶解于 1000 g 水中时, 溶液的凝固点为 -0.0558°C 。当 10.84 g 氯化汞 (HgCl_2) 溶解于 1000 g 水中时, 溶液的凝固点为 -0.0744°C 。水的凝固点下降常数为 1.86 。问在水溶液中这两个盐都离解成离子吗? (已知 [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$] 和 HgCl_2 的摩尔质量分别为 324 g/mol 和 271 g/mol)。

6. 将血红蛋白 1.00 g 溶于适量水中, 配成 100 mL 溶液, 此溶液在 20°C 时的渗透压为 0.366 kPa , 求: (1) 该溶液的物质的量浓度; (2) 血红蛋白相对分子质量。

7. 树干内部树汁上升是由于渗透压作用。设树汁是浓度为 $0.20\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 在树汁半透膜外部水中含非电解质浓度为 $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试估计在 25°C 时, 树汁能够上升的高度。

8. 测得人体血液的冰点降低值 T_{f} 是 0.56°C , 求在体温 37°C 时的渗透压(已知水的凝固点下降常数为 $1.86\text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

第二章 胶 体

一、内容提要

(一) 本章重点

本章的重点是胶团的结构及溶胶的光学性质、动力学性质和电学性质;高分子溶液、凝胶和乳浊液的基本性质;吸附理论。

1. 粗分散系、分子分散系和胶体分散系的划分依据及分散度概念

(1) 粗分散系

是机械分散的产物,其分散粒子直径大于 100 nm。在粗分散系中,分散质粒子与分散剂之间存在明显的相界面,所以粗分散系是多“相”体系。

(2) 分子分散系

分散质粒子直径小于 1 nm 的分散系称为分子分散系。在此分散系中,分散质分散程度达到了分子或离子状态,所以称为“真溶液”,简称溶液。

(3) 胶体分散系

分散质粒子直径在 1 ~ 100 nm 之间的分散系称为胶体分散系。胶体分散系的分散质粒子是多个分子的聚集体,但比粗分散系粒子要小得多,所以胶体分散系也为多相体系,通常称为溶胶。

(4) 分散度

是描述分散质在分散剂中的分散程度的物理量。在多相体系

中,粒子与介质间存在界面,以单位体积物质的表面代表物质的分散度,也称为比表面,即

$$S_0 = \frac{S}{V}$$

式中 S_0 —— 比表面;

V —— 分散质的总体积;

S —— 总表面积。

2. 吸附作用的机理

(1) 基本概念

a. 表面能: 物质表面分子比内部分子的能量高, 表面分子比内部分子多余的能量称为表面能(界面能)。

b. 吸附: 是指物质表面吸住周围介质中的分子或离子的现象。具有吸附能力的物质称吸附剂, 被吸附的物质称作吸附质。

(2) 分子吸附 —— 相似相吸原理

这类吸附是吸附剂对非电解质或弱电解质的吸附。其吸附规律是: 极性的吸附剂易于吸附极性的溶质或溶剂, 非极性的吸附剂易于吸附非极性的溶质或溶剂 —— 相似相吸原理。

(3) 离子吸附

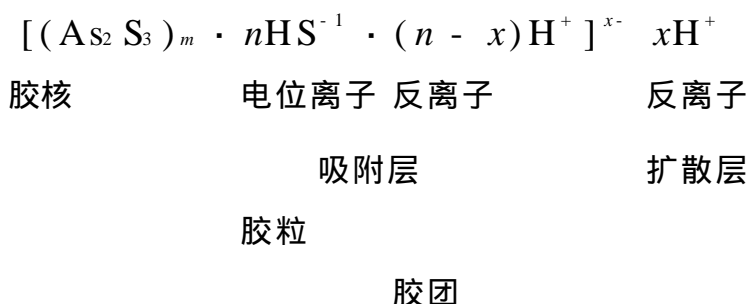
a. 离子选择性吸附: 离子选择性吸附是吸附剂从溶液中优先选择吸附与自己组成、性质相关的离子, 即吸附剂优先选择那些能在固体表面形成难电离、难溶解、形成同晶格的离子。

b. 离子交换性吸附: 离子交换吸附是当吸附剂从溶液中吸附某种离子时, 从吸附剂本身等电荷地置换出另外一种符号相同的离子到溶液中, 这种交换是不完全的, 是一个可逆过程。

3. 溶胶胶团的结构与溶胶的性质

(1) 胶团的结构

胶体具有扩散双电层结构。如硫化亚砷胶体的胶团结构式



其中溶液中 H_2S 发生电离: $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$

(2) 溶胶的性质

a. 光学性质: 丁达尔 (Tyndall) 现象: 用一束强光射入胶体溶液, 在透过垂直方向的光线中看到一条光柱的现象 (胶体粒子的光散射)。

b. 动力学性质: 布朗 (Brown) 运动: 胶体粒子做无规则的运动 (由于溶剂分子的无规则的运动造成)。

c. 电学性质:

电泳: 在外加电场的作用下, 带电胶核向相反电极移动的现象。

电渗: 在外加电场的作用下, 介质 (溶剂) 移动的现象。

这些性质都是由于胶体粒子具有扩散双电层结构所引起的。

(3) 溶胶的热力学电位 与电动电位

胶体颗粒固相表面上的全部电位离子与液相中总的反离子之间存在电位差, 这种电位称为热力学电位, 又称为 电位。

溶胶吸附层与扩散层之间带有相反的电荷, 当胶粒在介质中受外界电场作用而运动时, 在吸附层与扩散层液体内部产生一个电位差, 称为电动电位, 又称为 电位。

电位与 电位的主要区别:

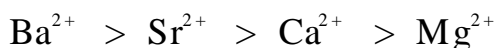
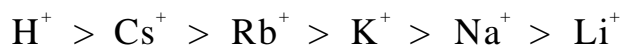
a. 由于电位是发生电动现象时, 吸附层与扩散层液体内部的电位, 而吸附层中吸附了一部分反离子, 它们抵消了一部分电荷, 所以 电位比 电位小。

b. 电位的大小决定于电位离子在溶液中的浓度,只要被吸附的电位离子浓度不变,电位就不变。电位除与电位离子在溶液中的浓度有关外,还随着溶液中其他离子浓度的变化而变化,外加电解质可以使电位降低。

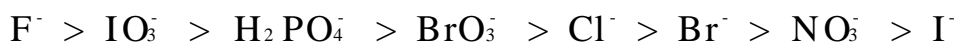
(4) 溶胶的聚沉

a. 电解质对溶胶的聚沉:电解质对溶胶的聚沉作用主要是异号电荷的作用。离子的价数越高、水化半径越小,聚沉能力越大。同价离子的聚沉能力很接近,但也有差异,并有一定的规律。

b. 感胶离子序:正离子对负溶胶的聚沉能力顺序为



负一价阴离子对正溶胶的聚沉能力顺序为



c. 聚沉值:聚沉值是使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。聚沉值愈大,表示该电解质的聚沉能力愈小,聚沉值与聚沉能力互成倒数关系。

d. 相互聚沉现象:将带相反电荷的溶胶按一定比例混合,使两种溶胶的电荷相互抵消,则可发生相互聚沉作用。

4. 高分子溶液与乳浊液

(1) 高分子溶液的性质

将高分子化合物溶于适当的溶剂中,即可形成高分子化合物溶液,简称高分子溶液。

高分子溶液是真溶液。由于它的分子量很大,所以其扩散速度慢、不能透过半透膜、有丁达尔效应等。故高分子溶液也叫作亲液溶胶。它具有溶液和溶胶的双重性质。

在加入大量电解质而使高分子化合物溶液聚沉,使高分子化合物析出的作用,称为盐析作用。

若在溶胶里加入适量的高分子化合物溶液就能使胶粒由憎液

表面变成亲液表面,提高溶胶对电解质作用的稳定性,这种作用称为高分子溶液对溶胶的保护作用。

在适当的条件下,高分子化合物溶液和某些溶胶能失去流动性,整个体系变成一种具有弹性的半固体状态的物质,这个过程称为胶凝作用,所形成的产物称为凝胶。

(2) 凝胶的性质

a. 触变作用: 在外加某种机械力的作用下,如振动、搅拌等,便可等温可逆地转变为有较大流动性的溶胶,静置后又重新交联成网络结构,成为凝胶。此种操作可重复多次,并且溶胶或凝胶的性质均没有变化,这种现象称为触变作用。

b. 溶胀作用: 指凝胶在液体或蒸汽中吸收这些液体或蒸汽时,使自身重量、体积增加的作用。溶胀作用是弹性凝胶所特有的性质。

c. 离浆作用: 离浆作用是凝胶在基本上不改变外形的情况下,分离出其中所包含的一部分液体的现象。

d. 吸附作用: 一般说非弹性凝胶的干胶都具有多孔性的毛细管结构,因而比表面较大,从而表现出较强的吸附能力。

(3) 乳浊液的性质

乳浊液是一种多相分散体系,它是一种液体以极小的液滴形式分散在另一相与其不相混溶的液体中所构成的。被分散液滴的直径约在 100 ~ 500 nm 之间,属粗分散系。乳浊液是热力学不稳定的多相体系。

定向楔形理论: 该理论认为,乳化剂分子在液滴表面上可形成紧密的吸附层,其空间构型起重要作用。所谓分子的空间构型指分子中极性集团和非极性集团截面积的相对大小,即用极性集团截面直径 d_1 和非极性集团截面直径 d_2 之比来判断可能形成的乳浊液类型。当 $d_1 > d_2$ 时,易于形成 O/W 型乳浊液; $d_1 < d_2$ 时,则形成 W/O 型乳浊液。如一价金属皂形成 O/W 型乳浊液,二价金属皂

形成 W/O 型乳浊液。

(二) 本章难点

本章的难点是胶团的结构式的写法和对溶胶双电层结构的理解。

二、典型题解析

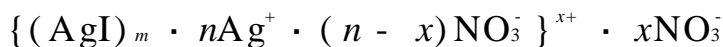
例 2.1 用 0.01 mol/L 的 KI 和 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液等体积混合制备 AgI 溶胶, 写出胶团的结构式。氯化钙、硫酸钠对此溶胶的聚沉值何者大?

分析 此类题应先判断出两个反应物谁过量, 再确定胶粒吸附哪种离子作为电位离子, 从而得出胶粒的带电性, 并写出胶团的结构式。判断电解质对溶胶的聚沉值的大小, 则应根据与胶粒带相反电荷的电解质离子的价数判断, 一般价数越高, 聚沉能力越强。对于价数相同的离子, 则应根据感胶离子序来判断。

解 由于 AgNO_3 过量, 所以 AgNO_3 和 KI 反应的产物 AgI 优先吸附溶液中过量的 Ag^+ 离子, 反应式如下:



AgI 胶团的结构式为



由于 AgI 胶粒带正电, 所以电解质负离子对 AgI 胶粒的聚沉能力较强, 由于 SO_4^{2-} 的电荷比 Cl^- 的电荷高, 所以 SO_4^{2-} 的聚沉能力比 Cl^- 强, 因而硫酸钠的聚沉值比氯化钙小, 或氯化钙的聚沉值比硫酸钠大。

【评注】这是一类典型的判断胶粒带电性并由此写出胶团结构式的习题。应先根据题目给出的条件, 判断出何者反应物过量, 然后确定电位离子与反离子的类型, 由此可写出胶团的结构式。电解质的聚沉能力决定于与胶粒

带相反电荷的离子。

例2 2 在三支试管中各加入 20.0 mL 的溶胶用以测定聚沉值。要使该溶胶聚沉：第一支试管中最少加入 $4.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液 0.53 mL；第二支试管中最少加入 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液 1.25 mL；第三支试管中最少加入 $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_3PO_4 溶液 0.74 mL。试计算三种电解质的聚沉值，说明溶胶带何种电荷？并指出三种电解质聚沉能力的顺序。

分析 先计算出每种电解质对该溶胶的聚沉值，根据三种电解质的聚沉值的大小，判断溶胶所带的电荷，再根据聚沉值与聚沉能力的倒数关系，排列出三种电解质的聚沉能力顺序。

解 KCl 的聚沉值为

$$\frac{4.00 \times 0.53 / 1.000}{(20.0 + 0.53) / 1.000} \times 1.000 = 103.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Na_2SO_4 的聚沉值为

$$\frac{0.0500 \times 1.25 / 1.000}{(20.0 + 1.25) / 1.000} \times 1.000 = 2.94 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Na_3PO_4 的聚沉值为

$$\frac{0.033 \times 0.74 / 1.000}{(20.0 + 0.74) / 1.000} \times 1.000 = 1.18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由三种电解质的聚沉值大小可知，电解质负离子对该溶胶起主要聚沉作用，所以该溶胶带正电荷。

对该溶胶而言，三种电解质的聚沉能力由大到小的顺序为 $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$

【评注】 这是通过计算电解质对溶胶的聚沉值来判断溶胶带电的典型例题。根据与溶胶带相反电荷的电解质离子对溶胶的聚沉起主要作用的原理，可以确定出溶胶所带电荷。根据聚沉值与聚沉能力的倒数关系，很容易排列出聚沉能力的大小顺序。

三、习 题

1. 填空题

(1) 在稀 AgNO_3 溶液中加入稍过量的 KCl 溶液,控制一定条件就会产生 AgCl 的胶体。该 AgCl 胶体胶团的结构式为_____,电位离子为_____,反离子为_____。

(2) 在 100 mL 烧杯中加蒸馏水 60 mL,加热至沸,用滴管逐滴加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液约 2 mL,待溶液呈红褐色为止,立即停止加热,得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。该溶胶的胶团结构式为_____;电位离子为_____,反离子为_____。

(3) 硅酸溶胶胶粒带负电的原因是_____,胶团的结构式为_____。

(4) 硫化亚砷(As_2S_3) 溶胶是通过 H_2S 气体于 H_3AsO_3 溶液中制得



该胶团的结构式为_____。

(5) 下面 4 种电解质对某溶胶的聚沉值($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 是 NaNO_3 300, Na_2SO_4 148, MgCl_2 12.5, AlCl_3 0.17。则 4 种电解质对该溶胶聚沉能力之比(以 NaNO_3 为 1 作为相对标准)为_____,该溶胶的胶粒带_____电荷,电泳时向_____极移动。

(6) 每边长 1 cm 的立方体,将其分割成每边长 100 nm 的小立方体后,总表面积为_____。

(7) 今有煤油与水的混合液两瓶,分别向其中加入硬脂酸钠和硬脂酸钙少许,充分振荡,则前者形成_____类型的乳浊液,后者形成_____类型的乳浊液。

(8) 溶胶带电可用_____方法来证明。在外加电场的作用下发生相对移动的现象叫做电渗; As_2S_3 溶胶进行电泳时,发生电泳的是_____,电泳的方向是_____。

2. 在三个烧杯中分别盛 20 mL $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,分别加入 NaCl , Na_2SO_4 ,

Na_3PO_4 溶液使其聚沉, 最少需要加电解质的数量为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 1 mL; $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 12.5 mL; $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_3PO_4 7.4 mL。试计算各电解质的聚沉值及聚沉能力之比。并指出溶胶带电的符号。

3. 用以下方法制备 AgI 溶胶:



$$a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

分别讨论 $a > b$; $a < b$; $a = b$ 三种情况下能否形成溶胶? 分别写出胶团结构式。

4. 将 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液 100 mL 与 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液 100 mL 混合制得 AgCl 溶胶, 电泳时胶粒向哪一极移动? 写出胶团的结构式。

5. 溶胶本身是热力学不稳定体系, 为什么许多溶胶能够稳定存在?

6. 何谓溶胶的聚沉? 哪些方法可促使溶胶聚沉?

7. 试说明明矾的净水原理。

8. 电位和 电位的本质区别是什么? 溶胶的电泳、电渗速度与哪个电位有关系?

第三章 化学反应速率与化学平衡

一、内容提要

(一) 本章重点

本章的重点之一是化学反应速率的表示方法和影响化学反应速率的因素;二是有关化学平衡常数的表示及影响化学平衡的因素。

1. 化学反应速率

(1) 化学反应速率的表示方法

化学反应速率(J)是指在一定的条件下,某化学反应的反应物转变为生成物的速率。对恒容反应,通常以单位时间内某一反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。如反应



在恒温条件下,其平均速率(\bar{J})可表示为

$$\bar{J} = \pm \frac{c}{t}$$

式中 c —— 物质在时间;
 t —— 间隔内的浓度变化。

瞬时速率(J_i)可表示为

$$J_i = \pm \frac{dc}{dt}$$

化学反应速率一般为正值。当以反应物浓度来表示速率时,为

使反应速率取正值,在表示式前应加负号。浓度的单位以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示,时间单位则可根据具体反应的快慢程度相应采用 s (秒), min (分), h (小时), d (天)、甚至 a (年) 表示。化学反应速率的单位可以为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 及 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

对于上述化学反应,用不同反应物和产物的浓度变化来表示反应的瞬时速率时,有如下关系:

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{-\text{dc}(\text{A})}{\text{dt}} = \frac{1}{n} \cdot \frac{-\text{dc}(\text{B})}{\text{dt}} =$$

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{\text{dc}(\text{C})}{\text{dt}} = \frac{1}{q} \cdot \frac{\text{dc}(\text{D})}{\text{dt}}$$

(2) 化学反应速率的测定

测定反应速率,实际上是测定不同时间 t 时某组分的浓度,再画出 $c-t$ 曲线,在时间 t 时,曲线上斜率的绝对值,即为该时间的反应速率。

2. 化学反应速率理论

(1) 分子碰撞理论

该理论认为,物质之间发生化学反应的必要条件是反应物分子(或原子、离子、原子团)之间必须发生碰撞,但大多数碰撞并不能发生反应,只有少数或极少数能量较高的分子碰撞时才能发生反应。这种能发生化学反应的分子(或原子)的碰撞叫有效碰撞。分子发生有效碰撞所必须具备的最低能量,称为临界能(E_c)。具有等于或大于临界能的分子称为活化分子。活化分子具有的平均能量(\bar{E})与反应物分子的平均能量(\bar{E})之差称为该反应的活化能(E_a)。

$$\text{即} \quad E_a = E_c - \bar{E}$$

(2) 过渡状态理论

该理论认为,化学反应不只是通过反应物分子之间简单碰撞

完成的,而是在碰撞后先要经过一个中间的过渡状态,即首先形成一种活性集团(活化配合物),然后再分解为产物。该理论的活化能(E_b)实质为反应进行所必须克服的势能垒。由此可见,过渡状态理论中活化能的定义与碰撞理论不同,但其含义实质是一致的。而且 E_b 的数值与 E_a 也差别很小。

3. 影响化学反应速率的因素

(1) 基本概念

a. 基元反应: 由反应物一步就能直接转化成生成物的反应称为基元反应。

b. 复合反应: 由两个或两个以上的基元反应构成的化学反应称为复合反应。

c. 反应级数: 在质量作用定律中, 浓度方次的和称为该反应的级数。

(2) 浓度对化学反应速率的影响

对基元反应, 在一定的温度下化学反应速率与反应物浓度以计量系数为乘幂的乘积成正比。此规律称为质量作用定律。

若基元反应为



则质量作用定律的数学表达式(也称速率方程式)为

$$J = k_c c^m(A) \cdot c^n(B)$$

式中 J —— 反应的瞬时速率;

$c(A)$, $c(B)$ —— 物质 A, B 的瞬时浓度;

k_c —— 反应速率常数。

不同反应的 k_c 值不同, 对同一个反应, k_c 值只与温度和催化剂有关, 与浓度无关, k_c 的单位为 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-m-n} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-m-n} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在上述质量作用定律中, $(m+n)$ 称为反应级数。

(3) 温度对化学反应速率的影响

温度对化学反应速率的影响,主要是影响化学反应速率常数。
由 Arrhenius 公式知

$$k = A \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right]$$

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A$$

式中 k —— 反应速率常数;

E_a —— 反应的活化能;

R —— 摩尔气体常数;

T —— 热力学温度 (K);

A —— 为反应的特征常数,与碰撞频率和碰撞的取向有关,称为频率因子。

假设某一反应的速率常数在 T_1 时为 k_1 , 在 T_2 时为 k_2 , 分别代入上式中,得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right]$$

应用上式,可以由两个温度下的速率常数计算活化能,也可以由活化能和某一温度的速率常数计算另一温度的速率常数。

(4) 催化剂对化学反应速率的影响

催化剂是在化学反应中能显著改变其他物质的反应速率,而本身的质量和化学性质都没有变化的物质。

催化剂的特点:催化剂只能改变反应速率,不能改变反应的可能性;催化剂对反应速率的影响体现在反应速率常数 k 上;对同一可逆反应,催化剂使正、逆反应速率同等程度加快;催化剂有很强的选择性。

4. 化学平衡常数及其特征

(1) 化学平衡的特征

在一定的条件下的可逆反应中,当正反应速率等于逆反应速率时,体系所处的状态称为化学平衡。

a. 只有在恒温条件下, 封闭体系中进行的可逆反应, 才能建立化学平衡;

b. 正、逆反应速率相等是平衡建立的条件;

c. 平衡状态是封闭体系中可逆反应进行的最大限度, 各物质浓度都不再随时间改变, 这是建立平衡的标志;

d. 化学平衡是有条件的平衡, 当外界因素改变时, 正、逆反应速率发生变化, 原有的平衡将受到破坏, 直到建立新的动态平衡。

(2) 化学平衡常数及其特征

在一定温度下, 对于任意可逆反应达到平衡时, 生成物相对浓度的乘积(以各自计量系数为方次) 除以反应物相对浓度的乘积(以各自计量系数为方次) 是一个常数, 这个常数称为该反应的化学标准平衡常数(简称平衡常数), 以符号 K 表示。

如可逆反应为



其标准平衡常数表达式为

$$\begin{aligned} K &= \frac{(c(C)/c)^p \cdot (c(D)/c)^q}{(c(A)/c)^a \cdot (c(B)/c)^b} = \\ &= \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} \cdot c^{(p+q)-(a+b)} = \\ &= \frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} \cdot c^n \end{aligned}$$

若为气体反应, 则有

$$\begin{aligned} K &= \frac{(p(C)/p)^p \cdot (p(D)/p)^q}{(p(A)/p)^a \cdot (p(B)/p)^b} = \\ &= \frac{p^p(C) \cdot p^q(D)}{p^a(A) \cdot p^b(B)} \cdot p^{(p+q)-(a+b)} = \\ &= \frac{p^p(C) \cdot p^q(D)}{p^a(A) \cdot p^b(B)} \cdot p^n \end{aligned}$$

上两式均为标准平衡常数表达式, 式中 $c = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$p = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$; c/p 表示参加反应的各物质的相对浓度, p/p 表示参加反应的各物质的相对分压。平衡常数 K 只与反应本性和温度有关, 而与浓度或分压无关。

(3) 平衡常数的运算规则

a. 在平衡常数表达式中, 体系中各物质的相对压力或相对浓度的乘幂, 应与反应方程式中相应物质的计量系数一致。

b. 平衡常数表达式必须与计量方程式相对应。同一化学反应, 以不同的计量方程式表示时, 其平衡常数的数值不同。

如反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

$$K_1 = \frac{[p(\text{NO}_2)/p]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p}$$

若将反应写成 $\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

则
$$K_2 = \frac{p(\text{NO}_2)/p}{[p(\text{N}_2\text{O}_4)/p]^{1/2}}$$

K_1 与 K_2 之间的关系是 $K_1 = (K_2)^2$

c. 当有纯固体、液体参加反应时, 其浓度可以认为是常数, 均不写进平衡常数表达式中。

如反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$K = \frac{p(\text{CO}_2)}{p}$$

d. 在稀溶液反应中, 水是大量的, 其浓度可视为常数。如果水仅作为反应物或生成物的一个组分, 则要写入平衡常数表达式。

e. 同一反应的正逆反应, 其平衡常数互为倒数。

$$K_{\text{正}} = \frac{1}{K_{\text{逆}}}$$

f. 若干反应方程式相加(或相减), 所得到反应的平衡常数为这些反应的平衡常数之积(或商), 这叫多重平衡规则。

5. 影响化学平衡的因素

化学平衡移动原理:如果改变了化学平衡体系的条件之一(如浓度、压力或温度),平衡就向能减弱这个改变的方向移动。该规律也称为吕·查德里原理。

(1) 浓度或压力对化学平衡的影响

对于反应



反应商 Q 为

$$Q = \frac{[c(C)/c]^p [c(D)/c]^q}{[c(A)/c]^a [c(B)/c]^b}$$

式中 $c(A)$, $c(B)$, $c(C)$, $c(D)$ 为物质在反应中的任意浓度。对于气相反应,上述反应的反应商为

$$Q = \frac{[p(C)/p]^p [p(D)/p]^q}{[p(A)/p]^a [p(B)/p]^b}$$

式中 $p(A)$, $p(B)$, $p(C)$, $p(D)$ 为物质在反应中的分压。

对于任意化学反应,当反应商 Q 大于 K 时,反应逆向进行;反应商 Q 小于 K 时,反应正向进行;当反应商 Q 等于 K 时,反应处于平衡状态。

(2) 温度对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响,主要是影响平衡常数的数值。设某一反应的反应热为 ${}_r H_m$, T_1 时的平衡常数为 K_1 ; T_2 时的平衡常数为 K_2 ;它们之间有下列关系:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{{}_r H_m}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

由上式知,对于放热反应 ${}_r H_m < 0$,升高温度 $T_2 > T_1$,则 $K_2 < K_1$,说明温度升高,平衡常数减小,不利于正反应的进行;对吸热反应 ${}_r H_m > 0$,升高温度 $T_2 > T_1$,则 $K_2 > K_1$,即升高温度平衡常数增大,温度越高,反应进行得越完全。

(二) 本章难点

本章的难点是影响化学反应速率的因素和影响化学平衡移动的因素。

二、典型题解析

例 3.1 有一化学反应 $aA + bB = C$ 在 298 K 时, 将 A, B 溶液按不同浓度混合, 得到下列实验数据:

实验序号	A 的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	B 的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	初始速率 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	1.0	1.0	1.2×10^{-2}
2	2.0	1.0	2.3×10^{-2}
3	4.0	1.0	4.9×10^{-2}
4	1.0	1.0	1.2×10^{-2}
5	1.0	2.0	4.8×10^{-2}
6	1.0	4.0	1.9×10^{-1}

求该反应的速率方程及速率系数。

分析 根据化学反应的方程式, 先写出反应速率的通式, 再根据反应物的起始浓度和反应的初始速率, 确定出不同反应物的级数, 求出反应速率方程式。

解 该反应的速率方程可写为下列形式

$$J = kc^m(A) \cdot c^n(B)$$

首先用实验 1, 2 的数据, 由速率方程可得

$$J_1 = kc_1^m(A) \cdot c^n(B) \quad (1)$$

$$J_2 = kc_2^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B}) \quad (2)$$

式(1) ÷ 式(2) 得

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{c_1^m(\text{A})}{c_2^m(\text{A})} = \left[\frac{c_1(\text{A})}{c_2(\text{A})} \right]^m \quad (3)$$

代入实验数据

$$\frac{1.2 \times 10^{-2}}{2.3 \times 10^{-2}} = \left[\frac{1.0}{2.0} \right]^m$$

同理可得

$$\frac{J_1}{J_3} = \frac{c_1^n(\text{B})}{c_3^n(\text{B})} = \left[\frac{c_1(\text{B})}{c_3(\text{B})} \right]^n \quad (4)$$

代入实验数据

$$\frac{1.2 \times 10^{-2}}{4.8 \times 10^{-2}} = \left[\frac{1.0}{2.0} \right]^n$$

$$n = 2$$

对反应物 A 而言,反应级数为 1,对反应物 B 而言,反应级数为 2,总反应级数为 3,由此可写出反应的速率方程

$$J = kc(\text{A})c^2(\text{B})$$

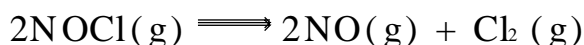
速率常数的计算是将任一组实验数据代入上述速率方程便可得

$$k = \frac{J}{c(\text{A})c^2(\text{B})} = \frac{1.2 \times 10^{-2}}{1.0 \times 1.0^2} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

这里应该指出,反应级数不同的化学反应,其速率常数的单位亦不同。

【评注】 这是一类典型的已知反应物起始浓度和初始速率,推求反应速率方程式的例子,应先写出反应速率方程式的通式,再根据反应物的起始浓度和初始速率,确定速率方程式中的指数项,求出速率方程式。

例 3.2 对于反应



通过实验测得:当 $T_1 = 300 \text{ K}$ 时, $k_1 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 当 $T_1 = 400 \text{ K}$ 时, $k_2 = 7.0 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 求反应的活化能和频率因子。

分析 已知两个温度下的速率常数, 根据 Arrhenius 公式, 可以计算出活化能, 再将任一温度时的速率常数及活化能代入 Arrhenius 公式, 就可以计算出频率因子。

解 将 T_1 , T_2 , k_1 , k_2 的实验数据代入公式

$$E_a = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$E_a = 8.314 \times \frac{300 \times 400}{400 - 300} \ln \frac{7.0 \times 10^{-1}}{2.8 \times 10^{-5}} = 101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将 E_a , T_1 和 k_1 (或 T_2 和 k_2) 代入 Arrhenius 公式可得

$$\ln(2.8 \times 10^{-5}) = - \frac{101}{8.314 \times 10^{-3} \times 300} + \ln A$$

$$A = 7.8 \times 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

【评注】 这是典型的利用 Arrhenius 公式计算反应活化能的例题, 根据两个温度下的速率常数, 可以计算出活化能。

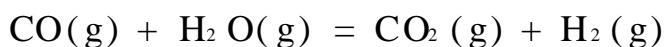
例 3.3 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 773 K 时, 平衡常数 $K = 9.0$ 。

(1) 如反应开始时 CO 和 H_2O 的浓度均为 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算在此条件下, CO 的转化率;

(2) 如开始时 H_2O 的浓度增大为原来的 4 倍, 其他条件不变, 问 CO 的转化率是多少?

分析 根据平衡常数的定义式, 先计算出反应达平衡时产物与反应物的浓度, 再计算出 CO 的转化率; 第二步的计算与第一步相同。

解 (1) 设平衡时有 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CO_2 和 H_2 生成, 则由反应知



初始浓度 0.020 0.020 0 0

平衡浓度 0.020 - x 0.020 - x x x

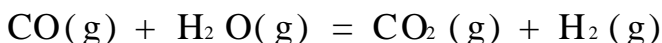
根据平衡常数的定义式得

$$K = \frac{[c(\text{CO}_2)/c][c(\text{H}_2)/c]}{[c(\text{CO})/c][c(\text{H}_2\text{O})/c]}$$

$$\frac{x^2}{(0.020 - x)^2} = 9.0 \quad \text{得 } x = 0.015$$

$$= \frac{0.015}{0.020} \times 100\% = 75\%$$

(2) 设反应达到平衡时 CO_2 的浓度为 y 。



初始浓度 0.020 0.080 0 0

平衡浓度 0.020 - y 0.080 - y y y

因为温度未变,故 $K = 9.0$, 根据平衡常数的定义式可得

$$\frac{y^2}{(0.020 - y)(0.080 - y)} = 9.0$$

$$y = 0.0194 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{CO 的转化率} = \frac{0.0194}{0.020} \times 100\% = 97\%$$

【评注】 这是一类典型的已知化学反应的平衡常数, 计算平衡时反应物与产物浓度(或分压)的例题。根据化学平衡常数的定义, 可计算出反应达到平衡时, 各反应物与产物的浓度(或分压), 并计算出某反应物的转化率。

例 3.4 某容器中充有 N_2O_4 和 NO_2 的混合物, 在 308 K, 101.3 kPa 发生反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$, 并达平衡。平衡时 $K = 0.315$, 各物质的分压分别为 $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 58 \text{ kPa}$, $p(\text{NO}_2) = 43 \text{ kPa}$, 试问:

(1) 上述反应的压力增大到 202.6 kPa 时, 平衡向何方向移动?

(2) 若反应开始时 N_2O_4 物质的量为 1.0 mol , NO_2 物质的量为 0.10 mol , 平衡时有 0.155 mol N_2O_4 发生了转化, 计算总压力增大后, 各物质的分压增加了多少?

分析 (1) 因为该反应的温度未变化, 所以反应的平衡常数未变化。根据新条件, 分别计算出反应物与产物在新条件下的初始分压, 计算出反应商, 根据反应商与平衡常数的大小关系, 判断反应进行的方向。

(2) 根据给出的条件先计算出体系总的物质的量, 再算出每个反应物与产物的物质的量分数浓度及分压, 并与开始时的分压相比较, 计算出各物质的分压变化。

解 (1) 压力增大时, 平衡遭到破坏

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 58 \times 2 = 116 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = 43 \times 2 = 86 \text{ kPa}$$

$$Q = \frac{[p(\text{NO}_2)/p]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p} = \frac{\left[\frac{86}{101.325}\right]^2}{\frac{116}{101.325}} = 0.63$$

$Q > K$, 平衡向左移动



开始时物质的量 / mol 1.0 0.10

平衡时物质的量 / mol $1.0 - 0.155$ $0.10 + 2 \times 0.155$

平衡时

$$n_{\text{总}} = (1.0 - 0.155) + (0.1 + 2 \times 0.155) = 1.255 \text{ mol}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} = \frac{1.0 - 0.155}{1.255} \times 202.6 = 136.4 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{0.10 + 2 \times 0.155}{1.255} \times 202.6 = 66.2 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 136.4 - 58 = 78.4 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = 66.2 - 43 = 23.2 \text{ kPa}$$

当总压力增大时, $p(\text{N}_2\text{O}_4)$ 和 $p(\text{NO}_2)$ 均有增加, 但 $p(\text{N}_2\text{O}_4)$ 增加的更多, 由此也说明平衡向左移动了。

【评注】 这是一个化学平衡条件发生改变, 判断平衡移动的例题, 一般应根据新条件, 计算反应商, 根据反应商与平衡常数的关系判反应方向; 第二问中给出了起始反应物与产物的物质的量和转化率, 可先计算体系总的物质的量, 算出反应物与产物物质的量分数浓度与分压, 再计算反应物与产物的分压变化。

例 3 5 合成氨的反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$, $rH_m = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已知 25 °C 时, $K_1 = 6.8 \times 10^5$, 求在 400 °C 时的 K_2 为多少?

分析 已知反应的热效应及一个温度下的平衡常数, 根据平衡常数与化学反应热效应的关系式, 可以容易地计算出另一个温度下的平衡常数。

解 根据公式

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{rH_m}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

知

$$\ln \frac{K_2}{6.8 \times 10^5} = \frac{-92.2 \times 10^3}{8.314} \left[\frac{673 - 298}{673 \times 298} \right]$$

得

$$K_2 = 6.5 \times 10^{-4}$$

合成氨反应为放热反应, 升高温度, 平衡常数减小。

【评注】 这是一类典型的利用反应的热效应与平衡常数的关系式计算化学反应平衡常数的例题, 利用该关系式不仅可以计算平衡常数, 也可以计算反应的热效应。

三、习 题

1 . 填空题

(1) 对于反应 $A + B \rightleftharpoons C$,正反应的活化能为 E_a ,逆反应的活化能为 E_a ,且 $E_a > E_a$,则正反应为_____ ;逆反应为_____ ;当升高反应温度时, E_a 和 E_a 将 _____ ; 当加入催化剂时, E_a 和 E_a 将 _____ ;当增大反应物 A, B 浓度时, E_a 将_____。

(2) 某化学反应在 298 K 时的速率常数为 $1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,在 323 K 时的速率常数为 $5.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。则该反应的活化能是_____ ;303 K 时的速率常数是_____ ;在 303 K 和 313 K 时的反应速率分别为 J_1 和 J_2 ,则 J_1 一定比 J_2 _____。

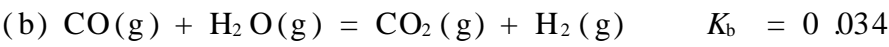
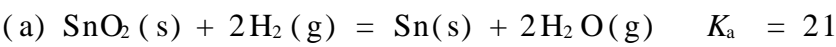
(3) 在气相平衡 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 体系中,如果温度、体积不变,加入惰性气体,平衡_____移动。

(4) 某温度时,化学反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的 $K = 0.01$,在相同的温度下,反应 $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的 K 等于_____。

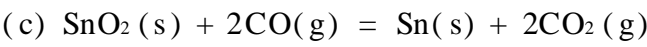
(5) 可逆反应 $A(\text{g}) + B(\text{g}) = 2C(\text{g})$ ($r H_m < 0$) 达平衡时,如果改变下列各项条件,试将其他各项发生的变化填入表中:

操作条件	$J_{\text{正}}$	$J_{\text{逆}}$	$k_{\text{正}}$	$k_{\text{逆}}$	K	平衡移动的方向
增加 A 的分压						
压缩体积						
降低温度						
使用正催化剂						

(6) 在 298 K 时,已知反应



在相同温度下,下列反应的平衡常数 $K_c =$ _____。



2. $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$ 为二级反应。当 A 的浓度为 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其反应速率为 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。(1) 写出该反应的速率方程;(2) 计算速率常数;(3) 温度不变,欲使反应速率加倍,A 的浓度应为多大?

3. 在温度为 298 K 时测得反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$ 的实验数据列于下表:

实验编号	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初始浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	I^- 初始浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	反应速率 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	7.7×10^{-2}	7.7×10^{-2}	3.6×10^{-5}
2	3.8×10^{-2}	7.7×10^{-2}	1.8×10^{-5}
3	7.7×10^{-2}	3.8×10^{-2}	1.8×10^{-5}
4	7.7×10^{-2}	1.9×10^{-2}	0.9×10^{-5}

根据实验数据求反应级数和速率常数。

4. 乙醛的分解反应按下式进行: $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$,通过实验测得一系列不同浓度时的反应速率,现将结果列于下表:

CH_3CHO 浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10	0.20	0.30	0.40
反应速率 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.020	0.081	0.182	0.318

用上述实验数据确定:(1) 该反应的级数;(2) 速率常数;(3) CH_3CHO 浓度 $c = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率。

5. $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 在水溶液中可分解为丙酮(CH_3COCH_3) 和二氧化

碳(CO_2), 在 283 K 时分解反应速率常数为 $1.08 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 333 K 时为 $5.48 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试计算该反应在 303 K 时分解反应速率常数。

6. 在体积为 1.0 L 的容器中放入 10.4 g PCl_5 , 加热到 150 °C 建立下列平衡



若平衡时的总压力为 193.53 kPa, 计算各物质的平衡分压、平衡常数 K 以及 PCl_5 的平衡转化率。

7. 已知反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$, 在 1000 °C 时 $K = 1.60 \times 10^2$, 1227 °C 时 $K = 2.10 \times 10^3$, 计算 (1) 该反应的 rH_m ; (2) 该反应是吸热反应还是放热反应?

8. 已知下列反应在 1123 K 时的标准平衡常数



计算反应 (c) $2\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ 在 1123 K 时的 K_c 值。

9. 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 800 K 时的 $K = 1.0$, 求: (1) 如果反应开始时 CO 和 H_2O 的浓度都为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 CO 在 800 K 时的转化率; (2) 前一步平衡后, 如果把 H_2O 的浓度增加到 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CO 的浓度增加到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算此时 CO 的转化率, 并说明平衡移动的方向。

第四章 化学热力学基础

一、内容提要

(一) 本章重点

定容、定压化学反应热与化学反应的热力学能[变], 摩尔焓[变]的关系; 盖斯定律的应用; 用吉布斯自由能判断反应的自发方向; 吉布斯 - 亥姆霍茨方程的应用。

1. 热力学基础知识

(1) 热力学中常用术语

用热力学的理论和方法研究化学, 则产生了化学热力学。化学热力学可以解决化学反应中能量变化问题, 同时可以解决化学反应进行的方向和进行的限度等问题。

化学热力学在讨论物质的变化时, 着眼于宏观性质的变化, 不需涉及物质的微观结构, 因此, 运用化学热力学方法研究化学问题时, 只需知道研究对象的起始状态和最终状态, 而无需知道变化过程的机理, 即可对许多过程的一般规律加以探讨。

为了便于用热力学的基本原理研究化学反应的能量转化规律, 须搞清热力学中的几个常用术语:

- a. 系统和环境 b. 系统的状态函数
- c. 热和功 d. 过程的热 定容热 Q_V 定压热 Q_p

(2) 热力学第一定律和热力学能

自然界的一切物质都具有能量, 能量有各种不同的形式, 能够

从一种形式转化为另一种形式,在转化的过程中,不生不灭,能量的总值不变。这就是能量守恒和转化定律,此定律应用于具体的热力学系统,就得到热力学第一定律。

若系统和环境之间只有热和功的交换,在封闭系统中,环境对其做功 W ,系统从环境吸热 Q ,则系统的能量必有增加。

数学表达式为

$$U = Q + W$$

式中 U 为系统的热力学能。

热力学能又称内能,是系统内部各种形式能量的总和。

(3) 定容热与热力学能,定压热与焓变的关系

热不是状态函数,故其不但与过程有关,还与途径有关,但是否系统发生某一过程时,所经历的不同途径中热都不相等呢?

若系统在变化过程中保持体积恒定,此时热称为定容热,用 Q_v 表示。当不做非体积功时,由热力学第一定律可得 $Q_v = U - W = U - 0 = U$,它表明系统只做体积功时,定容热等于系统热力学能的改变。虽然热不是状态函数,但在此特定条件下,定容热只与过程有关,而与途径无关。

若系统在变化过程中保持作用于系统的外压力恒定,此时的热称为定压热,用 Q_p 表示。

在定压只做体积功的条件下,由热力学第一定律可得

$$Q_p = U - W = U + p \Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$U + pV$ 是状态函数的组合,定义为一个新的状态函数——焓,用符号 H 表示,则 $H = U + pV$,代入上式得

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

它表示在此条件下,系统与环境交换的热量全部用来改变系统的焓。由于焓是状态函数,故定压热只与过程有关,而与途径无关。

2 热化学

(1) 反应进度

化学反应是一个过程,在过程中放热或吸热多少及焓的变化值都与反应进行的程度有关,因此,需有一个物理量来表示反应进行的程度。这个物理量就称为反应进度,用符号 ξ 表示。

的定义式为

$$\xi = \frac{n_B(\infty) - n_B(0)}{\nu_B}$$

的定义与化学计量数 ν_B 有关,故在使用时须表明具体反应的方程式。反应进度 ξ 和物质的量具有相同的量纲,SI单位为 mol。

(2) 热化学方程式

热化学方程式是表示化学反应与相关反应的摩尔焓关系的式子。同一物质在不同的温度、压力等条件下,性质是有差异的。为了避免引用数据的混乱,热力学上规定了各类物质的标准态。

理想气体物质的标准态是气体在指定温度下,该气体处于标准压力 p^\ominus ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) 下的状态。纯液体和纯固体的标准态,分别是指在温度 T 、标准压力 p^\ominus 时纯液体和纯固体的状态。溶液中溶质的标准态,是在指定温度 T 和标准压力 p^\ominus 、质量摩尔浓度 $b = b^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的状态,当溶液很稀时, b 与 c 相差很小,可用 c 代替 b 。由于热性质与反应条件有关,因此,在写热化学方程式时应注意以下几点:

- 注明反应条件(温度、压力)。
- 明确写出反应的计量方程式。
- 注明参加反应的各物质的状态,可分别用小写英文字母 s , l , g , aq 表示固、液、气及水溶液,如果涉及的固体物质有几种晶形,应注明是哪一种。
- 注明温度,用 ${}_r H_{m, T}$ 表示,如果温度为 298 K,可以不注明。

e. 因反应进度 的表示方法与反应计量方程式的书写形式有关,所以同一物质的反应,当以不同的反应计量方程式表示时,其反应热数据不同。

(3) 热化学定律

a. 盖斯定律:一个反应若在定压(或定容)条件下分多步进行,则总定压(或定容)热等于各分步定压(或定容)热的代数和。

使用盖斯定律的基本条件是定压或定容,不做非体积功,而且不同途径的始终态必须完全一致。

b. 标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓:物质 B 的标准摩尔生成焓是指在温度 T 时,由参考状态的单质生成物质 B 时的标准摩尔焓变。用 ${}_f H_{m, T}(B)$ 表示,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若 $T = 298 \text{ K}$ 时,可省略。(参考状态一般是指每个单质在所讨论的温度和压力时最稳定的状态)。在生成焓定义中,处于标准状态下各最稳定单质的标准摩尔生成焓为零。

1 mol 某物质完全燃烧(或完全氧化)生成标准态的产物的反应热,称为该物质的标准摩尔燃烧焓,用 ${}_c H_{m, T}$ 表示,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$ 时,可省略。

在定义标准燃烧焓时,必须规定物质燃烧的最终产物。通常指定物质中 C 燃烧后变成 $\text{CO}_2(\text{g})$, H_2 变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, S 变为 $\text{SO}_2(\text{g})$, N 变成 $\text{N}_2(\text{g})$ 。

根据盖斯定律,可得出标准焓变与标准摩尔生成焓,标准焓变与标准摩尔燃烧焓之间的关系,即

$${}_r H_m = \sum_B \nu_B {}_f H_m(B)$$

$${}_r H_m = \sum_B \nu_B {}_c H_m(B)$$

3. 化学反应的方向性

(1) 基本概念

熵:是状态函数,是系统或物质混乱度的量度,用 S 表示。

标准摩尔熵:在标准状态下物质B的摩尔熵,用符号 S_m 表示,单位 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

标准熵变:在标准状态下,生成物的标准熵之和与反应物的标准熵之和的差,用 ${}_r S_m$ 表示,在 298 K 时

$${}_r S_m = \sum_B \nu_B S_m (\text{B})$$

在标准状态及 298 K 时,最稳定单质的熵不等于零。

吉布斯自由能:是 1876 年美国物理化学家吉布斯 (Gibbs J W) 提出的一个新的状态函数,用 G 表示。

标准摩尔生成吉布斯自由能:在指定温度下,由参考状态的单质生成物质 B 时的标准摩尔吉布斯自由能变,用 ${}_f G_m$ 表示,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。单质在参考状态时的标准摩尔生成吉布斯自由能等于零。

吉布斯自由能变与标准摩尔生成吉布斯自由能的关系为

$${}_r G_m = \sum_B \nu_B {}_f G_m (\text{B})$$

(2) 吉布斯-亥姆霍茨方程

吉布斯-亥姆霍茨方程为

$$G = H - T S$$

若应用于化学反应,则

$${}_r G_m = {}_r H_m - T {}_r S_m$$

应用于标准态下的化学反应

$${}_r G_m = {}_r H_m - T {}_r S_m$$

若忽略温度对 ${}_r H_m$, ${}_r S_m$ 的影响,则可得该式的近似式

$${}_r G_{m, T} \approx {}_r H_{m, 298} - T {}_r S_{m, 298}$$

利用该近似式,即可根据 ${}_r H_{m, 298}$ 和 ${}_r S_{m, 298}$ 数据,计算反应的 ${}_r G_{m, T}$ 。

(3) 利用吉布斯自由能变判据判断反应的自发方向

一般来说,用 ${}_r H_m$, ${}_r S_m$ 单独来判断化学反应的自发方向,

存在很多问题,须将二者综合考虑,由 ${}_rG_m = {}_rH_m - T {}_rS_m$ 来判断。下述关系就是定压下几种因素对反应自发性的影响:

类型	${}_rH_m$	${}_rS_m$	${}_rG_m = {}_rH_m - T {}_rS_m$		反应的自发性
			低温	高温	
1	-	+	-	-	任何温度下均为自发反应
2	+	-	+	+	任何温度下均为非自发反应
3	-	-	-	+	低温时自发,高温时非自发
4	+	+	+	-	低温时非自发,高温时自发

特殊情况下, ${}_rH_m$, ${}_rS_m$ 中当一个忽略不计时, ${}_rG_m$ 由另一因素决定。当 ${}_rG_m$ 与 ${}_rG_m$ 相差不大时,也可用 ${}_rG_m$ 定性估计反应的可能性。

另外,一个反应由非自发转变为自发,一定要经过一个平衡态 ${}_rG_m = 0$,这时的温度称为转变温度,用 $T_{\text{转}}$ 表示。

$$T_{\text{转}} = \frac{{}_rH_m}{{}_rS_m}$$

在标准状况下

$$T_{\text{转}} = \frac{{}_rH_m}{{}_rS_m}$$

4 .化学反应等温方程式

在标准状态下,可用 ${}_rG_m$ 来判断化学反应的可能性,但大量化学反应不是在标准状态下进行的,其自发方向应该用具有普遍意义的 ${}_rG_m$ 来判断。可以证明,在反应温度 T 下,任意状态的 ${}_rG_{m,T}$ 与 ${}_rG_{m,T}$ 具有确定的关系,此关系称为化学反应等温方程式。

$${}_rG_m = {}_rG_m + RT\ln Q$$

式中, Q 为反应商

当反应达平衡时, ${}_rG_m = 0$

$${}_rG_m = - 2.303 RT \lg K$$

上述关系式说明了平衡常数与反应标准自由能变的关系。

把 ${}_rG_m = - 2.303 RT \lg K$ 代入等温方程, 即得

$${}_rG_m = RT \ln \frac{Q}{K}$$

当 $Q = K$ 时, $G = 0$, 反应处于平衡状态;

当 $Q < K$ 时, $G < 0$, 反应向正向移动;

当 $Q > K$ 时, $G > 0$, 反应向逆向移动。

(二) 本章难点

热力学中的一些概念, 如 4 个热力学函数 (U, H, S, G), 如何用这些热力学函数求反应热及判断反应方向, 如何用吉布斯 - 亥姆霍茨公式求任一温度下反应的 ${}_rG_m, T$, 由 ${}_rG_m$ 判断反应方向也是一个难点。

二、典型题解析

例 4.1 在 373 K 和 100 kPa 下, 2.0 mol H_2 和 1.0 mol O_2 反应, 生成 2.0 mol 水蒸汽, 放出 483.7 kJ 的热量, 求生成 1.0 mol 水蒸汽的 H 和 U 。

分析 在计算此题时, 把反应物和生成物都要假设为理想气体。如果 V_1, n_1 分别为反应物的体积与反应物的物质的量, V_2, n_2 分别为生成物的体积与生成物的物质的量。

则据理想气态方程

$$pV_1 = n_1 RT \quad pV_2 = n_2 RT \quad p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT$$

在定压下, 可有 $U = Q_p - p(V_2 - V_1) = Q_p - (n_2 - n_1)RT$, n 表示生成物中气体物质的量与反应物中气体物质的量之差。运用热力学第一定律也可推出在不作非体积功条件下, 有理想气体参加的反应,

其 U 和 H 的关系式为 $H = U + nRT$

解 由于反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是定压下进行的, 则

$$Q_p = H = -241.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在反应中产生的体积功为

$$\begin{aligned} pV &= nRT = \\ &(2.0 - 3.0) \times 8.314 \times 373 \times 10^{-3} = \\ &-3.101 \text{ kJ} \end{aligned}$$

对于 $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 来说

$$pV = -3.101 \div 2 = -1.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = nRT$$

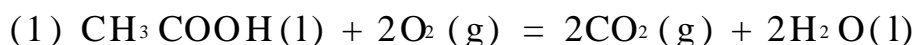
把 H , nRT 代入 $H = U + nRT$ 得

$$\begin{aligned} U &= H - nRT = \\ &-241.9 - (-1.55) = -240.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

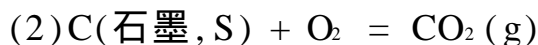
【评注】 此题的关键是 n 要算对, 因为 n 只是对于气体而言。如反应 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 中, $n = 2 - 1 - 3 = -2$

由上述例题可以看出, H 和 U 是比较接近的, nRT 项的数值相对 H 而言是比较小的。

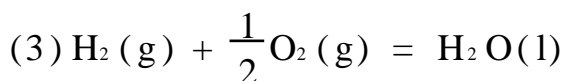
例 4.2 已知 298 K 时下列反应的标准摩尔焓



$${}_r H_{m,1} = -871.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$${}_r H_{m,2} = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



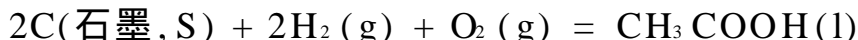
$${}_r H_{m,3} = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算生成乙酸 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 反应的标准摩尔焓。

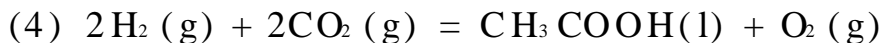
分析 解此题时, 先设计出生成乙酸的反应, 然后根据原题所列反应, 找出它们之间和生成乙酸反应之间的关系, 按照盖斯定

律进行简单运算,就不难求出所需反应的标准摩尔焓。

解 设计生成乙酸的反应

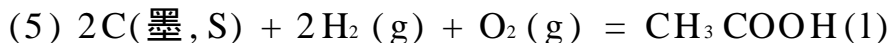


根据盖斯定律 式(3) \times 2 - 式(1) 可得式(4)



$${}_r H_{m,4} = 2 {}_r H_{m,3} - {}_r H_{m,1}$$

式(2) \times 2 + 式(4) 可得式(5)



$${}_r H_{m,5} = 2 {}_r H_{m,2} - {}_r H_{m,4}$$

式(5) 是乙酸的生成反应, ${}_r H_{m,5}$ 即为生成乙酸 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 反应的标准摩尔焓。

$$\begin{aligned} {}_r H_{m,5} &= 2 \times (-393.5) + 2 \times (-285.85) - (-871.5) = \\ &= -487.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【评注】 使用盖斯定律进行计算时,要设法找出所给条件和所求反应之间的关系,然后进行代数运算,但必须注意以下两点:

(1) 只有条件(如温度等)相同的反应和聚集态相同的同一物质,才能相加或相减。

(2) 将反应式乘(或除)以一个数值时,该反应的 ${}_r H_m$ 也应同乘(或同除)同样数值。

例 4.3 在 298 K 时,反应 $3\text{O}_2(\text{g}) + \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3(\text{S}) = \text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{S}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 由各种物质的标准生成焓,计算甘氨酸二肽氧化反应的标准摩尔焓,1 g 固体甘氨酸二肽在 298 K、标准态时氧化生成尿素,二氧化碳和水,放热多少?(已知 $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) = 132.13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

分析 由各种物质标准生成焓,求算反应的标准摩尔焓时,只要通过附录表,查得各种物质 ${}_f G_m$,代入公式 ${}_r H_m =$

$\sum_B \nu_B {}_f H_m(\text{B})$,就可直接求得 ${}_r H_m$ 。在求过程中放热或吸热多少时,因为它们都与反应进行的程度有关,故须考虑。

解 由附表查得

$$_f G_m \text{CH}_2 \text{NCONH}_2 (\text{s}) = -333.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$_f H_m (\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$_f H_m (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$_f H_m (\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3, \text{s}) = -745.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$_f H_m (\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

代入 $_r H_m = \sum_B \nu_B _f H_m (\text{B})$ 得

$$\begin{aligned} _r H_m &= -333.17 + 3 \times (-393.51) + \\ &2 \times (-285.84) - (-745.25) - 0 = \\ &-1340.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在定压条件下

$$Q_p = _r H_m = -1340.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 g 甘氨酸二肽被氧化, 根据反应式可知

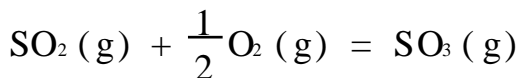
$$= \frac{n(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3)}{(-1)} = \frac{1}{132.12} = \frac{1}{132.12} \text{ mol}$$

$$Q_p = _r H_m \times = -10.14 \text{ kJ}$$

【评注】 解此类题目时, 只要搞清标准摩尔焓和标准摩尔生成焓之间的关系式, 问题就很好解决。

如果系统温度不是 298 K, 则反应的 $_r H_m$ 会有改变, 但一般变化不大。

例如下列反应:



298 K 时, $_r H_m$ 为 $-98.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度上升到 873 K 时, 为 $-96.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以在近似估算时, 往往将 $_r H_m$ 作为其他温度 T 时的 $_r H_{m,T}$ 。

由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔焓; 由标准熵计算标准摩尔熵; 由标准生成自由能计算标准摩尔吉布斯自由能, 只要搞清它们

之间的关系,算法和上例基本一样。

例 4.4 工业用固体氧化钙与炉气中的三氧化硫反应,以减少三氧化硫对空气的污染。已知该反应 ${}_r H_m$ 的 $= -395.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}_r G_m = -371.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算标准状态时反应进行的最高温度。

分析 一个反应无论从自发转变为非自发, 或从非自发转变为自发, 都需经过一个平衡状态 ${}_r H_m = 0$, 这个由自发反应转变为非自发反应或非自发反应转变为自发反应的转变温度, 就是 $T_{\text{转}}$ 。

$$T_{\text{转}} = \frac{{}_r H_m}{{}_r S_m}$$

若在标准状态下

$$T_{\text{转}} = \frac{{}_r H_m}{{}_r S_m}$$

根据 $T_{\text{转}}$, 就可估算某些反应在标准状态下进行的最高温度, 某些反应在标准态下进行的最低温度。

解 $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{SO}_3 (\text{g}) = \text{CaSO}_4 (\text{s})$

由 ${}_r G_m = {}_r H_m - T {}_r S_m$

得出

$${}_r S_m = \frac{{}_r H_m - T {}_r G_m}{T} = \frac{-395.7 - (-371.1)}{298} = -82.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在此反应中 ${}_r S_m < 0$, ${}_r H_m < 0$, 即低温时反应自发, 高温时反应非自发, 反应由自发转变为非自发时的温度, 即反应可以进行的最高温度。

$$T_{\text{转}} = \frac{{}_r H_m}{{}_r S_m} = \frac{-393.7}{-82.56 \times 10^{-3}} = 4792.9 \text{ K}$$

即炉温在低于 4792.9 K 时, 反应能自发进行。实际中炉温常低于 1000 。

【评注】 此题是温度对反应自发性的影响。一般来说, 若 ${}_r H_m < 0$,

${}_rS_m < 0$, 低温时正向反应自发。温度升高时, $T {}_rS_m$ 项数值增大, 当 $|T {}_rS_m| > |{}_rH_m|$ 时, 反应为非自发。若 ${}_rH_m > 0$, ${}_rS_m > 0$, 低温时若 ${}_rH_m > T {}_rS_m$, 正向反应非自发, 若温度升高, $T {}_rS_m$ 项数值增大。当 $T {}_rS_m > {}_rH_m$ 时, ${}_rG_m < 0$, 反应由非自发转变为自发。

例 4.5 在 298 K 时, 已知下列反应和数据



$${}_fH_m (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1095.8 \quad -601.7 \quad -393.5$$

$$S_m (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 65.7 \quad 26.9 \quad 213.7$$

计算反应在 850 K 时反应的 ${}_rG_m$, 并指出在 850 K 任意状态下反应的自发性。

分析 要计算 850 K 时的 ${}_rG_m$, 首先须搞清温度对 ${}_rH_m$, ${}_rS_m$ 的影响。一般情况下, 温度对 ${}_rH_m$, ${}_rS_m$ 的影响很小, 在近似计算时, 可忽略不计, 但温度对 ${}_rH_m$ 影响很大。清楚这一点, 就可用 298 K 时的 ${}_rH_m$, ${}_rS_m$ 数据, 由 ${}_rG_{m, 123} = {}_rH_m - T {}_rS_m$ 算出 850 K 下的 ${}_rG_m$ 。

解 先计算 298 K 时的 ${}_rH_m$, ${}_rS_m$

$$\begin{aligned} {}_rH_m &= \sum_B \nu_B {}_fH_m(\text{B}) = \\ &{}_fH_m(\text{MgO}, \text{s}) + {}_fH_m(\text{CO}_2, \text{g}) - \\ &{}_fH_m(\text{MgCO}_3, \text{s}) = \\ &-393.5 - 601.7 - (-1095.8) = 100.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}_rS_m &= \sum_B \nu_B S_m(\text{B}) = \\ &S_m(\text{MgO}, \text{s}) + S_m(\text{CO}_2, \text{g}) - S_m(\text{MgCO}_3, \text{s}) = \\ &26.9 + 213.7 - 65.7 = 174.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

由

$$\begin{aligned} {}_rG_{m, 123} &= {}_rH_m - T {}_rS_m = \\ &100.6 - 1123 \times 174.9 \times 10^{-3} = \end{aligned}$$

$$95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$rG_m < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 反应正向自发。

例 4.6 已知反应 $\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g})$, 若各物质起始分压分别为 $P(\text{HI}) = 40.5 \text{ kPa}$, $P(\text{H}_2) = 1.01 \text{ kPa}$, $P(\text{I}_2) = 1.01 \text{ kPa}$, 求在 320 K 上述反应的平衡常数, 并判断反应进行的方向。

分析 解此题时, 忽略温度对 rH_m , rS_m 的影响, 由 rH_m , rS_m 就可直接求出 320 K 下的 $rG_{m,T}$, 再根据平衡常数 $rG_{m,T}$ 的关系式 $rG_{m,T} = -2.303 RT \lg K$ 就可求得 K , 根据题中所给条件, 由 Q 与 K 的关系判断反应进行的方向。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad rH_m &= \sum_B \nu_B fH_m(B) = \\ &\left[\frac{1}{2} fH_m(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} fH_m(\text{I}_2, \text{g}) \right] - \\ &fH_m(\text{HI}, \text{g}) = \\ &\left[0 + \frac{1}{2} \times 62.438 \right] - 26.5 = 47.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ rS_m &= \sum_B \nu_B S_m(B) = \\ &\left[\frac{1}{2} S_m(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} S_m(\text{I}_2, \text{g}) \right] - \\ &S_m(\text{HI}, \text{g}) = \\ &\left[\frac{1}{2} \times 130.59 + \frac{1}{2} \times 260.6 \right] - 206.48 = \\ &-10.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ rG_{m,320} &= rH_m - T rS_m = \\ &4.72 - 320 \times (-10.88) \times 10^{-3} = \end{aligned}$$

$$8.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_rG_m = -2.303 RT \lg K$$

$$\lg K = \frac{-{}_rG_m}{2.303 RT} = \frac{-8.02 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times 320} = -1.34$$

$$K = 4.57 \times 10^{-2}$$

$$Q = \frac{[p(\text{H}_2)/p]^{1/2} [p(\text{I}_2)/p]^{1/2}}{[p(\text{HI})/p]} = \frac{(1.01/100)^{1/2} (1.01/100)^{1/2}}{40.5/1.01} = 2.49 \times 10^{-2}$$

$Q < K$, ${}_rG_m < 0$ 反应正向进行。

【评注】 等温定压下反应是否自发的判据是反应的摩尔吉布斯自由能 ${}_rG_m < 0$,而不是反应的 ${}_rG_m < 0$,即 ${}_rG_m$ 可用来判断在指定条件下是否为自发,但当 ${}_rG_m$ 与 ${}_rG_m$ 相差不大时,可用 ${}_rG_m$ 定性估计反应的可能性。

用 ${}_rG_m$ 判断反应方向时,当 ${}_rG_m < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,认为正向反应自发, ${}_rG_m > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应逆向自发,当 ${}_rG_m$ 在 $\pm 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间时,须具体问题具体分析,如例 4.6 中,要根据 Q 与 K 的大小判断反应方向,即由 ${}_rG_m$ 判断。

三、习 题

1. 填空题

- (1) 如果体系经过一系列变化最后又回到初始状态,则体系的 Q 等于_____, U 等于_____, H 等于_____。
- (2) 从同一始态出发,经不同途径达到同一终态时,此两种过程的 U 与 H _____, 但 W 与 Q _____。
- (3) 对于_____体系,自发过程熵一定是增加的。
- (4) 热力学体系的_____过程,状态函数的变化一定为零。
- (5) 只有在不做_____功和_____过程中,等式 $H = Q_p$ 才成立。

(6) $\text{Br}_2(\text{g})$, $\text{Br}_2(\text{l})$, $\text{Br}(\text{aq})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{H}^+(\text{aq})$ 中,标准生成焓为零的是_____和_____。

(7) 热力学函数 ${}_f G_m(\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K})$ 、 ${}_f G_m(\text{NO}, \text{g}, 298 \text{ K})$, ${}_f G_m(\text{C}, \text{金刚石}, 298 \text{ K})$, $S^\circ(\text{I}^-, \text{aq}, 298 \text{ K})$ 中,其值为零的是_____。

(8) 已知某反应在 300 K 和 500 K 时的 ${}_r H_m$ 分别为 $-105.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-125.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的 ${}_r H_m$ 为_____, ${}_r S_m$ 为_____。

2. 选择题

(1) 下列关系中错误的是()。

A. $H = U + PV$

B. $U(\text{体系}) + U(\text{环境}) = 0$

C. $G = H - TS$

D. $S = S(\text{产}) - S(\text{反})$

(2) 已知下列数据 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$, ${}_r H_m = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{E}$, ${}_r H_m = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E}$ 的 ${}_r H_m$ 为()。

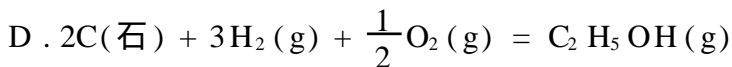
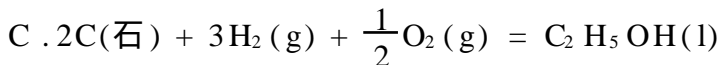
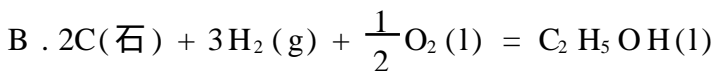
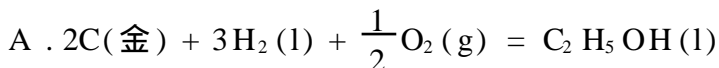
A. $+5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B. $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C. $-5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D. $+15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 下列反应中,哪个反应表示 ${}_r H_m = {}_f H_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l})$? ()



(4) $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ca}(\text{OH})_2$, 在 25 °C 及标准状态下反应自发进行,高温时其逆反应自发,这表明该反应为哪种类型()

A. ${}_r H_m < 0$, ${}_r S_m < 0$

B. ${}_r H_m < 0$, ${}_r H_m > 0$

C. ${}_r H_m > 0$, ${}_r S_m > 0$

D. ${}_r H_m > 0$, ${}_r S_m < 0$

(5) 在一般情况下,单独作为化学反应自发性的判据是()。

A. $S > 0$ B. $H < 0$ C. $G < 0$ D. $U > 0$

(6) 已知反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ${}_r H_m = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

A .高温自发 B .低温自发
C .任何温度下都自发 D .任何温度下都不自发

- (1) 放热反应是自发的。
- (2) 纯单质的 ${}_f H_m$, ${}_f G_m$, S_m 皆为零。
- (3) 反应的产物分子数比反应物多, 该反应的 S 必是正值。
- (4) 如果反应的 H 和 S 皆为正值, 当升温时 G 减小。

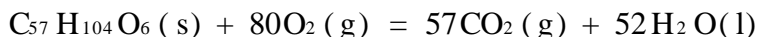
$${}_r H_{m,3} = - 285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$${}_r H_{m,3} = 38.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 已知 298 K 时石墨的 $S_m = 5.692 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ${}_f H_m = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 金刚石的 ${}_f G_m = 1.896 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}_f G_m = 2.866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

求金刚石的标准熵。

7. 定压下苯和氧反应 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 在 25 和标准状态下, 0.25 mol 液态苯与氧反应放热 816.91 kJ, 求 1 mol 液态苯与氧反应时的 U 。

8. 脂肪的一种重要成分甘油三油酸酯 ($\text{C}_{54}\text{H}_{104}\text{O}_6$) 在人体中发生代谢反应时, 按下式放出热量:

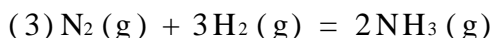
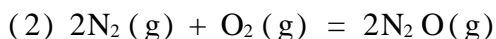
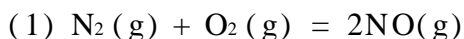


$${}_rH_m = -3.35 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

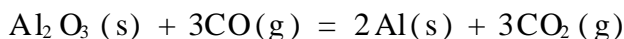
试计算: (1) 当人体消耗 100 g 甘油三油酸酯时, 可放出多少热量?

(2) 甘油三油酸酯的标准生成热为多少? (甘油三油酸酯的相对分子质量为 884)。

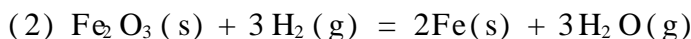
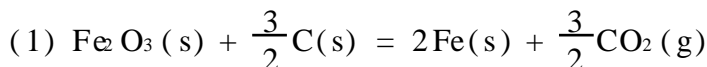
9. 将空气中的单质氮变成各种含氮化合物的反应叫固氮反应, 查附表根据 ${}_fH_m$ 数据计算下列三种固氮反应的 ${}_rG_m$, 从热力学角度判断选择哪个反应最好?



10. 试用热力学原理说明用一氧化碳还原三氧化二铝制铁是否可行?



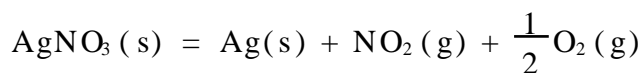
11. 通过下列两种反应都可由赤铁矿生产铁, 问哪一种反应自发进行的温度较低?



12. 已知反应 $\text{S}(\text{单}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$, ${}_rH_{m,1} = -297.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{S}(\text{正}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$, ${}_rH_{m,2} = -296.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。单斜硫和正交硫的标准摩尔熵分别为 $32.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $31.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 计算说明在标准状态下, 当温度为 25 和 120 时, 硫的哪种晶型更稳定? 两种晶型的转变温度为多少?

13. 固体 AgNO_3 的分解反应



查附表并计算在标准状态下, $\text{AgNO}_3(\text{s})$ 分解的温度, 若要防止 AgNO_3 分解, 保存时应采取什么措施?

14. 某反应 $\text{A}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$, ${}_rG_m = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) 计算该反应在 298 K 时的 K ;

(2) 当 B 的分压降为 $1.02 \times 10^{-3} \text{ kPa}$ 时, 反应能否正向自发进行?

第五章 物质结构简介

一、内容提要

(一) 本章重点

掌握量子数的取值原则,原子核外电子排布规律,能级组的概念;熟悉离子键理论、共价键理论和轨道杂化理论要点;正确判断简单分子的空间构型。

1. 玻尔理论

(1) 氢原子光谱

氢原子光谱是线状光谱。

(2) 玻尔理论

1913 年丹麦物理学家玻尔在卢瑟福“含核模型”的基础上,大胆引用普朗克的量子理论,提出了他的原子结构理论假说,成功地解释了氢原子线状光谱的规律性,该假说后来被称为“玻尔理论”,玻尔因此获得 1922 年诺贝尔物理学奖。

玻尔理论虽然引入了量子化,但并没有完全摆脱经典力学的束缚,存在一定局限性。

2. 微观粒子的波粒二相性

(1) 光的波粒二相性

在光子学说中,爱因斯坦用以下两式来表示光的波粒二相性

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

能量 E 和动量 P 代表粒子性; 频率 ν 和波长 λ 代表波动性, 波粒二相性通过 h 联系在一起。

(2) 德布罗依波

1924 年法国青年物理学家德布罗依在光的波粒二相性及有关争论的启发下, 大胆提出一切实物微粒都具有波粒二相性。

即

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (\nu \text{—— 实物粒子速度})$$

此假设 1927 年被美国的戴维森和杰尔麦用电子衍射实验所证实。

(3) 测不准原理

在经典力学中, 可以同时用准确的位置和速度来描述一个宏观物体的运动状态, 但对具有波粒二相性的微观粒子, 不可能同时准确地测定其速度和空间位置。1927 年德国物理学家海森堡经推证提出, 如果微粒的运动位置测得越准确, 其相应的速度测得越不准确, 反之亦然。这就是著名的海森堡不确定原理, 即测不准原理。

3. 原子中电子的运动状态

电子在原子核外的运动状态, 有几种描述方法

(1) 波函数()

是含有空间坐标 (x, y, z) 或球坐标 (r, θ, ϕ) 的函数式。

可表示为 $\psi(x, y, z)$ 或 $\psi(r, \theta, \phi)$, 的函数式是由解薛定谔方程(它是一个二阶偏微分方程)得到的。求解过程很复杂。波函数和原子轨道是描述核外电子运动状态的同义词。

(2) 图形法

包括原子轨道()的空间分布图和电子云 ψ^2 的空间分布图。它们分别由各自的角度分布图和径向分布图得到。

a. 原子轨道的角度分布图: 以 $Y(\theta, \phi)$ 角度波函数随角度 θ, ϕ 的变化而做的图。S 轨道只有 1 种图形, P 轨道有 3 种, d 轨道有

5 种。

电子云的角度分布图:以 $Y^2(\theta, \phi)$ 函数随角度 θ, ϕ 的变化而作的图,S 电子云只有 1 种图形,P 电子云有 3 种,d 电子有 5 种。

两种图形比较:原子轨道角度分布图有正、负号之分,图形较胖;电子云角度分布图无正负号之分,图形较瘦。

b. 原子轨道以及电子云的径向分布图:电子云径向分布图是反映电子云随半径 r 变化的图形,它对了解原子的结构和性质,了解原子间的成键过程具有重要意义。

(3) 量子数

核外任一电子的运动状态,可用四个量子数来描述。它们分别是主量子数 n 角量子数 l 、磁量子数 m 以及自旋量子数 m_s 。

下面是 4 个量子数和电子运动状态的关系:

n	1	2		3			4			
l	0(1S)	0(2S)	1(2P)	0(3S)	1(3P)	2(3d)	0(4S)	1(4P)	2(4d)	3(4f)
m	0	0	0, ± 1	0	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2	0	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 2 , ± 3
电子层中 轨道数 n^2	1	4		9			16			
m_s	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$		$\pm 1/2$			$\pm 1/2$			
状态 总数	2 (1S ²)	8 (2S ² , 2P ⁶)		18 3S ² 3P ⁶ 3d ¹⁰			(4S ² 4P ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹⁴)			

4. 原子中核外电子的排布

(1) 多电子原子轨道近似能级图

鲍林的原子轨道近似能级图,是按轨道能量高低顺序依次排列。各能级组包含的轨道有 1S;2S,2P;3S,3P;4S,3d,4P;5S,4d,5P;6S;4f, 5d, 6P; 7S, 5f, 6d, 7P ... 依次为第一至第七能级组。

(2) 屏蔽效应和钻穿效应

在多电子原子中,原子核对某一电子的引力总是因其他电子的存在而减小,其他电子对核电荷的这种抵消作用称为屏蔽作用。

$$Z^* = Z -$$

对于 l 相同的轨道来说, n 越大,该层电子受到的屏蔽作用越大,所以能量越高。如 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$, $E_{2p} < E_{3p} < E_{4s}$ 。

对于 n 相同的轨道来说, l 越大,越容易受到其他电子的屏蔽,电子能量越高,如 $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$ 。

对于 n 相同, l 相同的轨道,其能量是相等的。

如果电子处在一定的轨道上,能量是一定的。若电子钻到原子核附近,就回避了其他电子对它的屏蔽作用,这就是钻穿效应。对于许多原子来说 $E_{4s} < E_{3d}$, $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$ 。这都是钻穿效应的结果。

(3) 原子核外电子的排布规律

根据光谱实验结果和元素周期律,核外电子的排布,一般遵循三个原则:即能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则。根据这三条原则,按照近似能级图由较低能级到较高能级的顺序,将电子逐个填入各原子轨道中去,就能得到各元素原子的电子层结构,但要注意洪特规则的特例。

5. 原子结构与元素周期律

(1) 元素周期表

长式周期表分 7 行 18 列,每行称为一个周期,共 7 个周期,按列分为 16 个族。包括 A — A 族, B — B 族,第 族和零族,另镧系和锕系列于表下方。按元素原子价电子层结构特点,可分为 5 个区:

S 区 —— 包括 , 主族元素,外层电子构型为 ns^1 和 ns^2

P 区 —— 包括 ~ 主族和零族元素,外层电子构型为 $ns^2 np^{1-6}$

d 区 —— 包括 ~ 副族和 族元素,外层电子构型为 $(n$

- 1) $d^{1-8} nS^2$

dS 区 —— 包括 , 副族元素, 外层电子构型为 $(n - 1) d^{1-9} nS^{1-2}$

f 区 —— 包括镧系、锕系, 外层电子构型一般为 $(n - 2) f^{1-14} nS^2$

(2) 原子结构与周期律

元素周期律是各元素原子内部结构周期性变化的反映, 各元素原子电子层结构的周期性变化是元素性质周期性内在原因。因此各元素在周期表中的位置(包括各周期元素数, 主副族确定, 元素分区等)都是元素原子电子层结构的反映。

(3) 元素基本性质的周期性变化

包括原子半径、电离能、电子亲和能、电负性。它们的周期性变化规律也由原子结构来说明。

6. 离子键

正、负离子间通过静电引力作用而形成的化学键叫离子键。由离子键形成的化合物叫离子型化合物。

离子键没有饱和性和方向性。离子键的强弱可用键能和晶格能衡量。

离子键的本质是静电引力, 离子键形成的重要条件是相互作用的原子的电负性差值要大。

7. 共价键的价键理论

(1) 共价键的价键理论

分子中两个原子间通过共用电子对结合形成的化学键叫共价键。

共价键的本质也是电性的, 其结合力是两个原子核对共用电子对形成的负电区域的吸引力, 而不是正负离子间的库仑引力。共价键有饱和性和方向性。

(2) 价键理论要点

a. 形成共价键时是成键原子的外层原子轨道及其电子参加成键。

b. 成键电子的原子轨道发生重叠时,总是尽可能地最大程度重叠,以降低体系能量。

c. 共价键的类型

两个原子轨道沿键轴方向以头碰头形成重叠,形成的键叫键。由于发生的是最大重叠,故 键键能大,稳定性高。

两个原子轨道沿键轴以平行方式肩并肩重叠,形成的键叫键, 键重叠程度比 键小,故 键键能低,稳定性小,易于断裂。

(4) 键参数

键参数是表征共价键性质的物理量。该量包括键能、键长、键角。共价键的强度用键能量度。

8. 杂化轨道理论

价键理论比较简明地阐述了共价键的形成过程和本质,并成功解释了共价键的饱和性和方向性。但对许多分子的空间构型无法解释。因此,鲍林 1931 年在价键理论基础上,提出了杂化轨道理论。

(1) 要点

a. 若干不同类型,能量相近的原子轨道,重新组合形成一组新轨道,即杂化轨道,杂化轨道若是沿键轴与其他原子发生轨道重叠,形成 共价键。

b. 杂化轨道数目等于参与杂化原子轨道数目。

c. 杂化轨道具有一定空间几何构型,它决定分子的形状。

d. 杂化轨道在空间方向较集中,因此成键能力强。

(2) 杂化类型

SP 杂化 杂化轨道数目 2 个 几何构型:直线形

SP² 杂化 杂化轨道数目 3 个 几何构型:平面三角形

等性 SP³ 杂化 杂化轨道数目 4 个 几何构型:正四面体形

不等性 sp^3 杂化 杂化轨道数目 4 个 几何构型: V 形或三角锥形

9. 分子的极性

(1) 极性分子和非极性分子

正、负电荷重心不重合的分子称为极性分子; 正、负电荷重心重合的分子即为非极性分子。

(2) 分子极性的判断

分子极性的大小可用偶数矩 μ 来度量。

以非极性键结合的分子, 均为非极性分子; 以极性键结合的双原子分子, 肯定为极性分子; 以极性键结合的多原子分子, 要根据分子结构是否对称, 正负电荷重心是否重合来判断分子的极性。

10. 分子间力与氢键

分子型物质中, 在分子之间存在着作用力, 这种力叫分子间力 (或范德华力), 分子间力可分为:

取向力: 异性偶极间的吸引力。

诱导力: 固有偶极与诱导偶极间的吸引力。

色散力: 瞬时偶极间的作用力。

在非极性分子之间只存在色散力; 在极性分子和非极性分子之间存在色散力和诱导力; 在极性分子之间存在色散力、诱导力和取向力。

一般分子间力非常微弱, 所以分子型物质有很低的熔点和沸点。

氢键是存在于某些含氢化合物分子或其内部的一种特殊的作用力。当与 H 结合的是电负性大、半径又小 (如 F, O, N 等元素) 的原子时, 便可形成氢键。氢键键能比化学键弱得多, 但比分子间力强, 对物质的性质也有较大的影响。

11. 晶体知识

原子、离子和分子在一定条件下均能聚集成晶体, 根据晶体中质点间作用力的差别可分为金属晶体、离子晶体、分子晶体和原子

晶体。各类晶体间的物理化学性质由于质点间作用力及堆积方式的不同有很大差异。

(二) 本章难点

微观粒子的运动特性,量子数的取值规则,各种径向分布图,杂化轨道理论,以及正确判断分子空间构型的方法。

二、典型题解析

例 5.1 原子核外电子的运动有什么特性?

分析 解答此题,需要掌握一些概念性东西,原子核外电子属微观粒子,和宏观现象具有本质的区别。

解 原子核外电子的运动具有量子化的特性和波粒二相性。

量子化是指核外电子运动状态的某些物理量是不连续地变化,如核外电子运动能量的量子化是指运动的电子的能量只能取一些不连续的能量状态,又称电子的能级。

波粒二相性是指核外运动的电子既有波的特性又有粒子的特性。波动性和粒子性具有一定的联系。

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

为波长,表示它具有波动性的特征; p 为动量,表明它具有粒子性的特征。

由于电子的波粒二相性特征,使其不能同时求得准确的位置和动量,即核外电子的运动满足测不准原理。

【评注】 关于原子结构理论经历了相当长的历史发展时期,在这期间,有许多著名科学家提出的理论,都是比较重要的,在学原子结构一节时,应对这些理论的发展有所认识,这样,原子核外电子的运动特性就较容易掌握。

例 5.2 试计算:(1) 波长为 401.4 nm 的光子的质量。

(2) 电子在 1 000 V 电压下, 运动速度为 5.9×10^7 m/s 时的波长(电子质量为 9.110×10^{-31} kg)。

分析 此题关键就是须搞清 λ , m , c , v 等的关系

解 (1) 根据 $\lambda = \frac{h}{mc}$

$$m = \frac{h}{c\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{401.4 \times 10^{-9} \times 2.998 \times 10^8} = 5.506 \times 10^{-36} \text{ kg}$$

(2) 根据德布罗依关系式

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{9.110 \times 10^{-31} \times 5.9 \times 10^7} = 1.233 \times 10^{-2} \text{ m}$$

【评注】 在爱因斯坦的光子学说中, 把光的波动性和粒子性通过普朗克常数紧紧联系在一起, 即: $p = \frac{h}{\lambda}$ 德布罗依在光的波粒二相性及有关争论的启发下, 大胆提出一切实物粒子也具有波粒二相性, 并提出这种波为德布罗依波或物质波, 其波长可用下式求得 $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$, 应用上述两个关系式, 此题是很容易解的。

例 5.3 每一个电子层最多只能容纳 $2n^2$ 个电子, 为什么?

分析 要知道每层最多容纳的电子数, 必须搞清每层可允许的轨道数。

解 第 n 层就是主量子数为 n 的电子层, l 可取的数值有 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$, 共 n 个不同的 l 值, 对于给定的 l 值, m 可取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共 $2l+1$ 个值, 它代表同一亚层 $2l+1$ 个不同取向的原子轨道。

所以, 第 n 层可允许的轨道数为

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 2 + \dots + (2n-1) = n^2$$

n 项等差级数的和

再根据包利不相容原理,每个原子轨道最多可容纳 2 个自旋方向相反的电子,可知每个电子层最多能容纳 $2n^2$ 个电子。

【评注】 在 4 个量子数里,主量子数 n 决定电子出现几率最大区域离核的远近,又是电子能量的决定因素。角量子数 l 决定电子轨道运动的角动量,角动量不同,原子轨道形状也不同。磁量子数 m 决定着原子轨道在空间的伸展方向。 n, l, m 的取值有着相互制约的关系。由 n, l, m 确定原子轨道数,某电子运动状态因其自旋方向不同而不同,由 m_s 确定, m_s 取值分别为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。

例 5.4 下列说法是否正确 应如何改正。

(1) S 电子绕核旋转,其轨道为一个圆圈,而 P 电子是走字形。

(2) 主量子数为 1 时,有自旋相反的两条轨道。

(3) 主量子数为 3 时,有 3S, 3P, 3d, 3f 四条轨道。

(4) 磁量子数 $m = 0$ 的轨道都是 S 轨道。

分析 4 个量子数的概念和它们之间的关系只要能搞清,对这些说法的正确与否就不难判断。

解 (1) 不对。应改为: S 电子绕核运动其原子轨道为一球形,而 P 电子绕核运动其原子轨道为一哑铃形。

(2) 不对。应改为: 主量子数为 1 时,只有一个 S 轨道。

(3) 不对。应改为: 主量子数为 3 时,有 3S, 3P, 3d 共 9 个轨道。

(4) 不对。应改为: 角量子数 $l = 0$, 磁量子数 $m = 0$ 的轨道都是 S 轨道。

【评注】 关于原子轨道、电子云的空间、角度分布图须清楚,如 $n = 3$ 时, 3S 轨道有一种伸展方向,即一个轨道; P 有 3 种伸展方向,共 3 个轨道; d 有 5 种伸展方向,共 5 个轨道。在第三层上无 f 轨道,故共有的轨道数为 9 个。

例 5.5 指出符号 $4P_x, 3d$ 所表示的意义及电子的最大容量。

分析 先要分清楚所给符号哪个是表示原子轨道的,哪个是

描述电子运动状态的,然后进一步用量子数表示它们各自的含义。

解 $4P_x$ 表示主量子数 $n = 4$, 角量子数 $l = 1$ (符号为 P), 其角度分布形状为哑铃形, 习惯上称为第 4 电子层的 P 电子亚层的 P_x 轨道, 该轨道最多可容纳 2 个不同自旋量子数的电子。

$3d$ 表示主量子数 $n = 3$, 角量子数 $l = 2$ (符号为 d) 的原子轨道, 其角度分布形状为花瓣形, 习惯称为第 3 电子层的 d 电子亚层。该亚层最多有 5 种空间伸展方向 (由磁量子数 $m = 0, \pm 1, \pm 2$ 决定), 每一种伸展方向就是一个轨道, 即共 5 个轨道, 根据洪特规则, 最多可容纳 10 个电子。

【评注】 搞清了光谱符号 S, P, d, f 所表示的意义及各自在空间的最多伸展方向, 上述问题就不难解决。

例 5.6 下列铜原子的外层电子构型中, 正确的是哪个?

(1) $4S^1$; (2) $4S^2$; (3) $3d^{10}4S^1$; (4) $4S^13d^{10}$; (5) $3d^94S^2$; (6) $4S^23d^9$

分析 解此题目时, 首先须弄清原子中的哪些电子属于外层电子构型中的电子, 它不一定全是最外电子层的电子, 还有对元素性质有显著影响的次外层电子。第二要按主量子数和角量子数增大的顺序排列原子轨道。第三在各原子轨道上分布电子要符合电子排布的三原则。根据以上分析, (1), (2) 没有考虑次外层的 $3d$ 电子, 是错误的。(4), (6) 原子轨道的顺序没有按主量子数增加的顺序排列。(5) 所表示的电子排布违背了洪特规则。只有 (3) 是正确的。

【评注】 这个题目属于选择题类型, 只要熟悉有关的概念, 原子中电子排列的相关规律, 就不难作出准确判断。

例 5.7 有 A, B 两元素, A 原子的 M 层和 N 层的电子数分别比 B 原子的 M 层和 N 层的电子数少 7 个和 4 个。写出 A, B 两原子的名称和电子排布式, 指出推理过程。

分析 M, N 分别代表 $n = 3$ 和 $n = 4$

解 A 为钒(V) $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^3 4S^2$

B 为硒(Se) $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^4$

推理过程:

(1) B 的 N 层比 A 的 N 层多 4 个电子。这 4 个电子一定要填入 4P 轨道, 根据电子的填充规律, B 的 3d 必定全满(即 $3d^{10}$), 所以 B 的 K, L, M 层均填满。

(2) A 的 M 层比 B 的 M 层少 7 个电子, 所以 A 的 M 层电子排布为 $3S^2 3P^6 3d^3$, 这样 A 的 K, L 层也就全满, 4S 也填满(因为 $E_{3d} > E_{4s}$), 所以 A 的电子排布为 $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^3 4S^2$ 。

(3) B 的 N 层比 A 的 N 层多 4 个电子, A 的 N 层已有 $4S^2$, 所以 B 的 N 层必为 $4S^2 4P^4$, 即 B 的电子排布式为 $1S^2 2S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^4$ 。

【评注】 做此类题目时, 鲍林的原子轨道近似能级图必须掌握, 原子核外电子排布遵守的三原则也应掌握, 熟悉元素周期表, 问题就迎刃而解。

例 5.8 什么叫原子轨道杂化? 为什么要杂化? sp 杂化有几种类型? 各举一例说明。用杂化轨道理论说明。

水分子为什么是极性分子?

分析 回答此题关键就是掌握杂化轨道理论以及轨道杂化和分子空间构型的关系。同一原子中的能量相近的某些原子轨道。在成键过程中重新组合成一系列能量相等的新轨道, 这一过程称为杂化, 所形成的新轨道叫杂化轨道。

杂化轨道的电子云更多地集中在成键方向上, 能形成更有效重叠, 形成的分子具有最低的能量, 故成键时要采取杂化。

sp 杂化有三种类型

(1) sp 杂化: 直线型, 如 $BeCl_2$;

(2) sp^2 杂化: 为平面三角形, 如 BF_3 ;

(3) sp^3 杂化: (分 sp^3 等性和不等性杂化), 等性 sp^3 杂化, 为正四面体形, 如 CH_4 ; 不等性 sp^3 杂化, 有三角锥形, 如 NH_3 ; V 型,

如 H_2S 等。

在水分子中, O 以 SP^3 杂化, 形成 4 个 SP^3 杂化轨道, 其中两个杂化轨道被孤对电子所占据, 另外 2 个杂化轨道分别与氢原子的 1s 轨道重叠成键, 整个分子呈“V”型结构, 故是极性分子。

【评注】 杂化轨道理论成功地解释了分子的空间构型, 但它只能解释而不能准确预测分子的几何构型。要预测分子的几何构型, 用价层电子对互斥理论是比较理想的选择。

例 5.9 化学键的极性是如何产生的 根据各元素电负性, 将下列物质中化学键的极性由小到大依次排列, 并指出哪些是极性分子 哪些是非极性分子?

分析 化学键的极性大小可由电负性差值决定, 电负性差值越大, 键的极性越大。

解 化学键的极性是在不同种元素原子间的共价键中, 由于共用电子对偏向于电负性大的原子一方而产生的。

查表可知下列元素的电负性数值为

H	Cl	Na	Ag	C
2.02	3.16	0.93	1.93	2.55

计算出下列物质中元素间的电负性差值为

HCl	NaCl	AgCl	Cl_2	CCl_4
x 1.14	2.23	1.23	0	0.61

在这 5 种物质中, NaCl 电负性差值最大, 键的极性也最大, Cl_2 电负性差值为 0, 极性最小。所以上述物质中键的极性由小到大依次为



分子是否有极性的判据是看偶极矩 μ 是否为零, 偶极矩为零的分子为非极性分子, 反之为极性分子。

对双原子分子, 键如果是非极性的 (即电负性差值为 0), 那么偶极矩 μ 也为零, 该分子为非极性分子。反之为极性分子。

对多原子分子键型只要相同,分子空间构型对称,则偶数矩为0,分子为非极性分子,否则为极性分子。

在 HCl , NaCl , AgCl 这些双原子分子中,它们的键都是极性的,故偶数矩不为零,属极性分子。

在双原子分子 Cl_2 中,它们的键是非极性的,故偶数矩为零,属非极性分子。

在多原子分子 CCl_4 中,虽然键是极性的,但键相同,分子构型“对称”,偶数矩为零,属非极性分子。

【评注】 通过此类例题,就可弄清元素电负性差值的大小和化学键的关系,以及键的极性和分子极性的关系。

一般来说,对于 AB 型化合物,两个原子电负性差值大于 1.7,认为形成离子键,电负性差值小于 1.7,认为形成共价键。

例 5.10 说明下列每组分子之间存在着什么形式的分子间作用力?

(1) 苯和 CCl_4 ; (2) 甲醇和水; (3) HBr 气体; (4) He 和水

分析 分子间力包括取向力、诱导力、色散力、氢键也是一种特殊的分子间作用力。

解 (1) 苯和 CCl_4 都是非极性分子,存在色散力。

(2) 甲醇和水都是极性分子,且水、醇分子有电负性大的氧原子,又有氢原子,所以存在取向力、诱导力、色散力和氢键。

(3) HBr 气体分子间是极性分子与极性分子的作用,存在取向力、诱导力和色散力。

(4) He 和水,主要是非极性分子和极性分子间的作用,存在诱导力和色散力。

【评注】 通过做此题,可搞清在非极性分子之间,存在色散力。在极性分子和非极性分子之间,存在色散力和诱导力。在极性分子和极性分子之间,存在色散力、诱导力、取向力、若符合形成氢键的条件,还可形成氢键。

三、习 题

1. 填空题

- (1) 微观物体的运动有两个不同于宏观物体的特点: 一是_____, 二是_____。
- (2) 下列原子轨道, H_{3s} , H_{3p} , Na_{3s} , Na_{3p} , 其能量高低顺序_____。
- (3) 描写 $3P_z$ 的量子数是_____。
- (4) $n = 4$, $l = 2$ 的原子轨道符号是_____, 它的磁量子数 m 的取值为_____, 当电子为半充满时, 应有_____个电子。
- (5) 47 号元素的核外电子排布式为_____, 价层电子构型为_____, 它属于_____区。
- (6) 将硼原子的电子排布式写为 $1S^2 2S^3$, 这违背了_____原则, 氮原子的电子排布式写为 $1S^2 2S^2 2P_x^2 2P_y^1$, 这违背了_____。
- (7) 离子晶体中, 晶格能越大, 则_____越牢固, 该离子化合物的熔沸点也_____。
- (8) 在共价化合物中, 键的极性大小可由成键两原子的_____来量度, 而分子的极性大小则由_____量度。
- (9) NF_3 分子的空间构型为_____, N 原子采用_____杂化轨道成键。
- (10) OF_2 分子中, O 原子以_____杂化轨道与 F 原子成键, OF_2 分子的空间构型为_____。
- (11) 氢键的键能比化学键键能_____, 氢键一般也有_____性, _____性。
- (12) 干冰是由_____结合的分子晶体, 冰是由_____结合的分子晶体, 石英砂则是由_____结合的_____晶体。

2. 选择题

- (1) 下列离子的电子层结构和 Kr 相同的是()。

A. Na^+ B. K^+ C. Zn^{2+} D. Sr^{2+}

(2) 当 $n = 3$ 时, l 的取值应为()。

A. 1, 2, 3, B. -1, 0, +1 C. 0, 1, 2 D. 2, 3, 4

(3) 已知氢原子 1 s 电子的能量 $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$, 则其 7 s 电子能量为()。

A. $7 E_1$ B. $49 E_1$ C. $E_1/49$ D. $E_1/7$

(4) 基态氢原子中半径为 $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$, 其含义为()。

A. 核外电子在距核 $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处的球面上运动

B. 在距核 $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的薄球壳内, 电子出现的几率最大

C. 在距核 $0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处各点电子的几率密度最大

(5) 已知某元素的 +2 价离子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$, 该元素在周期表中属于()。

A. VB 族 B. A 族 C. V B 族 D. B 族

(6) 多电子原子的能量 E 由哪一项决定()

A. 主量子数 n B. n 和 l C. n, l, m D. l, E, m

(7) 下列化合物中, 化学键极性的顺序是()。

A. $\text{HF} > \text{HI} > \text{HCl} > \text{F}_2 > \text{NaF}$

B. $\text{NaF} > \text{F}_2 > \text{HCl} > \text{HF} > \text{HI}$

C. $\text{NaF} > \text{HF} > \text{HCl} > \text{HI} > \text{F}_2$

D. $\text{NaF} > \text{HF} > \text{HI} > \text{HCl} > \text{F}_2$

(8) 下列分子中, 相邻共价键间夹角最小的是()。

A. BF_3 B. NH_3 C. H_2O D. CCl_4

(9) 下列化合物中氢键表现最强的是()。

A. NH_3 B. H_2O C. HCl D. HF

(10) 甲醇和水之间存在的分子间作用力是()。

A. 氢键

B. 取向力

C. 色散力和诱导力

D. 以上 4 种作用力都存在

(11) 乙醇和醋酸易溶于水, 而碘和二硫化碳难溶于水的原因是()。

A. 分子量不同

B. 有无氢键

C. 分子的极性不同

D. 分子间力不同

(12) 按照 $\text{AgF}, \text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}$ 的顺序, 下列性质变化的叙述正确的是

()。

- A. 颜色变深
B. 离子键递变到共价键
C. 溶解度变小
D A,B,C 都是

3 原子轨道,几率密度和电子云等概念有何联系和区别?

4 假定有下列电子的各套量子数,指出哪几种不可能存在并说明原因。

- A. $3, 2, 2, \frac{1}{2}$
B. $3, 0, -1, \frac{1}{2}$
C. $2, 2, 2, 2$
D. $1, 0, 0, 0$
E. $2, -1, 0, \frac{1}{2}$
F. $2, 0, -2, \frac{1}{2}$

5 写出下列元素或离子的电子排布式。

Cr, Cl^- , Al^{3+} , Ag, I

6 已知某元素在周期表中第4周期VB族,试写出该元素原子的电子排布式和价电子排布式。

7 满足下列条件之一的是哪一族或哪一个元素?

(1) 最外层具有6个P电子

(2) 价电子数是 $n = 4, l = 0$ 的轨道上有2个电子和 $n = 3, l = 2$ 的轨道上有5个电子

(3) 次外层d轨道全满,最外层有一个s电子

(4) 某元素+3价离子和氫原子的电子构型相同

(5) 某元素+3价离子的3d轨道半充满

8 X,Y,Z,R原子序数依次增大,价电子数分别为2,2,7,1,次外层电子数X,R为8,而Y,Z为18。请回答:(1) 这些元素各属于哪一类族?

(2) 哪些是金属元素?哪些是非金属元素?

(3) 设这些元素位于第四或第五周期,用元素符号依次写出它们的简单离子。

(4) 哪一种元素的氢氧化物碱性最强?

(5) X和Z化合物的分子式。

9 写出 BF_3 和 NF_3 的杂化类型及分子构型,判断 BF_3 , NF_3 是极性分子还是非极性分子?在 BF_3 分子间和 NF_3 分子间的作用力是什么?

10 指出下列分子间存在着哪种作用力(包括氢键)?

- | | |
|---|--|
| (1) $\text{H}_2 - \text{H}_2$ | (2) $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ |
| (3) $\text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ | (4) $\text{I}_2 - \text{CCl}_4$ |
| (5) $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COOH}$ | (6) $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ |
| (7) $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{CCl}_4$ | (8) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ |
| (9) $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ | (10) $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ |
| (11) $\text{HNO}_3 - \text{HNO}_3$ | (12) $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3$ |

11. 某元素最高化合价为 + 6 价, 无负价, 原子半径是同族元素中最小的, 试回答:

- (1) 原子的电子排布式
- (2) + 3 价离子的外层电子排布式, 未成对电子数
- (3) 元素的电负性相对高低

12. 以下各化合物中哪一个具有共价键性质

- (1) AgCl (2) AgBr (3) AgI (4) LiBr (5) NaCl

13. 为什么室温下 CO_2 是气体, 而 SiO_2 是固体?

14. 按沸点由低到高的顺序依次排列下面两个系列中的各物质, 并说明理由。

- (1) H_2 , CO , Ne , HF (2) Cl_4 , CF_4 , CBr_4 , CCl_4

15. 预测下列各组物质熔点、沸点的高低, 并说明理由。

- | | |
|------------|--------------------------------|
| (1) 乙醇和二甲醚 | (2) 甲醇、乙醇和丙醇 |
| (3) 乙醇和丙三醇 | (4) HF 和 HCl |

第六章 定量分析概论

一、内容提要

(一) 本章重点

本章的内容主要包括定量分析的分类和程序,误差与数据处理以及容量分析三部分内容。重点在于误差与数据处理和容量分析两部分,这两部分是定量分析的基础内容,它对于定量分析的理论及方法的学习、理解及应用具有极为重要的作用。

1. 定量分析的分类及程序

(1) 定量分析的分类

分析化学是研究物质组成的测定方法及有关原理的一门学科。它包括定性分析和定量分析两大部分。定性分析是研究鉴别物质组成的方法的原理的科学,它主要回答的是“含什么成分”的问题;定量分析研究的是测定物质各组成成分的含量的方法和原理的科学,它主要是回答“各含多少”的问题。

定量分析的分类方法很多,分类依据不同则分类不同。如,按分析方法分,定量分析分为化学分析法和仪器分析法,而化学分析法又根据手段不同又可以分为重量分析法、容量分析法和气体分析法,其中容量分析法又依滴定反应的不同可以分为酸碱、配位、氧化还原和沉淀滴定法等等。

(2) 定量分析的程序

定量分析的程序一般包括采样、试样制备、试样预处理、测定、

计算及结果处理等几大步骤, 根据样品的不同, 程序可能有些不同。

在这一部分, 重点掌握定量分析程序的每一步骤的内容、特点和要求。要清楚广义的定量分析是一个包括从采样到报告结果各个步骤的全过程, 它的每一步骤都对分析的结果的准确性有着直接的贡献, 都应该加以重视, 决不能只重测定而不重其他。

2. 误差与数据处理

(1) 有关误差的基本概念

重点在于误差的基本概念、来源, 准确度的概念, 误差与准确度之间的相互关系; 偏差、精密度的基本概念以及它们之间的相互关系。准确度与精密度之间的相互关系; 误差、偏差的各种表示方式。

a. 准确度与误差: 误差是测量结果与真值之间的差异。它的来源主要有两种: 一是系统误差; 二是随机误差。系统误差是由于某些确定的因素造成的, 它的特点是具有单向性、重复性和可测性, 它是分析误差中最重要的误差来源, 它直接影响分析结果的准确度; 而随机误差则是由于某些难以控制的、无法避免的因素造成的, 它的特点是随机性, 大量分析结果的随机误差的出现规律符合正态分布曲线, 即具有对称性、单峰性和抵偿性的规律, 它主要影响分析结果的精密度。

准确度是指测定值 (x) 与真值 (T) 之间的符合程度, 它说明了测定结果的可靠性。准确度以误差表示, 误差越小, 准确度越高, 说明测定值与真值越接近。常用的表示方式有绝对误差 (E) 和相对误差 (E_r)。

$$E = \bar{X} - T \quad (6-1)$$

$$E_r = \frac{E}{T} \times 100\% = \frac{\bar{X} - T}{T} \times 100\% \quad (6-2)$$

在实际应用中, 相对误差更常用, 因为它表示了误差与测定值

的相对大小。

b. 精密度与偏差: 精密度是指同一试样在多次重复测定时, 各平行测定值之间相互符合的程度。它常用偏差来表示。

偏差是测定结果与多次测定平均值之间的差值, 它是测定结果精密度的表征。偏差越小, 说明测定结果的精密度越高, 测定结果之间就越接近, 相互之间符合得就越好。偏差的表示方式较多, 对于不同的要求, 表示方式不一样。

对于一组测定数据中的每一个数据而言, 表示某一个数据与这一组其他数据的符合程度, 采用绝对偏差(d_i)、相对偏差(d_r)来表示。

$$d_i = x_i - \bar{X} \quad (6-3)$$

$$d_r = \frac{d_i}{\bar{X}} \times 100\% \quad (6-4)$$

对于一组测定数据整体的离散程度常常采用平均偏差(\bar{d})和相对平均偏差(\bar{d}_r)来表示。

$$\bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad (6-5)$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (6-6)$$

在测定数据的统计处理中和表示测定数据的整体离散程度时, 最常采用的是标准偏差和相对标准偏差。

对于无限次测量(测定次数 $n \rightarrow \infty$), 总体的标准偏差(σ)的表达式为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (6-7)$$

有限次的测量(测定次数 $n < \infty$), 样本的标准偏差(S)和相对标准偏差(S_r)的表达式为

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (6-8)$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad (6-9)$$

由于标准偏差能够较好的将较大偏差和测定次数对精密度的影响表达出来,因此,在实际应用中,标准偏差的应用更广。

除此以外,相差、极差也常用来表示不同情况下的测定数据的精密度。

相差只适用于测定两次的实验,有绝对相差和相对相差:

$$\text{绝对相差} = |x_1 - x_2| \quad (6-10)$$

$$\text{相对相差} = \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{X}} \quad (6-11)$$

极差(R) 定义为

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (6-12)$$

c. 准确度和精密度: 准确度和精密度的关系可以归结为: 精密度是保证准确度的先决(必要) 条件, 准确度高, 精密度必须高, 但精密度高, 准确度不一定高。

(2) 有限数据的统计处理

首先对于高斯分布和 t 分布的概念、特点以及规律性有一个概括的了解, 在此基础上才能对有限数据的统计处理有一个较好的理解。在这一部分重点在于置信区间和置信概率的概念以及与平均值、标准偏差之间的关系。在此基础上, 熟练应用其进行可疑值的舍弃的判断以及显著性的检验。

a. 正态分布: 对于大量数据的统计结果表明, 对于某个对象进行无数次测量, 测量数据的分布符合正态分布。描述正态分布的指标有两个, 一是总体平均值 μ (可以看作真值), 它表明了正态分布的集中的趋势, 另一个是标准偏差, 它表明了测量数据的离散趋势。

正态分布的特点(见图 6-1): 正态分布呈单峰型, 峰值所对应的测量数据为总体平均值 μ , 测量数据均匀的分布在总体平均值 μ 的两侧, 以总体平均值 μ 为对称轴左右对称, 标准偏差 σ 表示的是正态分布峰拐点处的半峰宽的宽度, 标准偏差越大, 峰越宽, 测量数据越离散; 标准偏差 越小, 峰越窄, 测量数据越集中。只要确定了总体平均值 μ 和标准偏差 σ , 一组测量数据的正态分布的图形即可以确定。

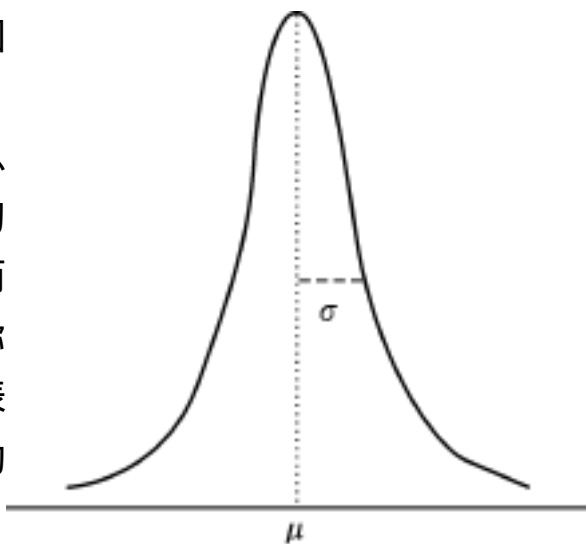


图 6-1 正态分布示意图

b. 置信区间: 我们把测定值在一定范围内出现的概率称作为置信概率, 也称为置信水平或置信度 (P)。把测定值出现在一定范围以外的概率称作为显著性水平或显著度 (α)。

$$P + \alpha = 1$$

我们可以由测定结果 (X) 或一组测量结果的平均值 (\bar{X}) 来估计总体平均值 (μ) 的所在范围。我们把总体平均值 (可以看作是真值) 以一定概率存在于 X 或 \bar{X} 附近的一定区间, 称为“置信区间”。

在一定置信概率下, 以测量结果 (X) 或测量结果的平均值 (\bar{X}) 估计真值的置信区间为

$$\mu = X \pm tS \quad (6-13)$$

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (6-14)$$

式中 S —— 有限次测量所得到的一组测量结果的标准偏差;

t —— 在有限次测量的自由度 (f) 和置信概率 (P) 下的 t 统计量, 可由 t 值表查出。

可以看出,置信概率大,则 t 大,置信区间就宽,反之,则窄。区间的大小反映估计的准确程度,置信概率的高低说明估计的把握程度。置信概率越高,估计的把握越大,区间的范围就越宽,但准确程度就越低。反之,把握越小,区间的范围就越窄,但准确度越高。

c. 可疑值的舍弃:可疑值的舍弃实际上是过失误差的判断。分析化学中常常采用的可疑值(也称离群值)的判断方法有 $4\bar{d}$ 法、 Q 法、 G 法等。

$4\bar{d}$ 法:首先求出除可疑值外的其余数据的平均值 \bar{X} 和平均偏差 \bar{d} ,然后将可疑值与平均值进行比较,如绝对误差大于 $4\bar{d}$,则可疑值舍去,否则保留。

Q 法:舍弃商 Q 的定义为

$$Q_{\text{计}} = \frac{X_{\text{可疑}} - X_{\text{邻近}}}{R} \quad (6-15)$$

查 Q 表,在一定置信概率(P)和测定次数(n)下,若 $Q_{\text{计}} > Q_{\text{统}}$,则可疑值舍去,否则,就保留。

G 法: G 值定义为

$$G_{\text{计}} = \frac{X_{\text{可疑}} - \bar{X}}{S} \quad (6-16)$$

查 G 表,在一定置信概率(P)和测定次数(n)下,若 $G_{\text{计}} > G_{\text{统}}$,则可疑值舍去,否则,就保留。

这三种方法各有优缺点, $4\bar{d}$ 法和 Q 法比较简便,但准确性较差,而 G 法由于引入了 \bar{X} 和 S ,故准确度较高,但计算较繁琐。实际应用中根据不同的情况分别选用,但当应用不同的方法得出的结果相矛盾时,以 G 法为准。

d. 显著性检验:统计学认为,如果分析结果相互之间不一致,那么,如果这种不一致是由于分析结果之间存在着明显的系统误差,就认为它们之间有显著性差异,即两个结果是不同的,否则就认为没有显著性差异,其差异完全是由于随机误差引起的,两个结

果是相同的,其差异是人们可以接受的。这种判断方法就是显著性检验。

分析化学中常采用的显著性检验的方法有 t 检验法和 F 检验法。

平均值与标准值比较:应用 t 检验法。主要用于检验分析结果的平均值(\bar{X})与理论值或标准试样的标准值(μ)是否具有显著性差异。

$$\text{定义} \quad t_{\text{计}} = \frac{|\bar{X} - \mu|}{S} \sqrt{n} \quad (6-17)$$

查 t 表,在一定置信概率(P)和自由度(f)下,若 $t_{\text{计}} < t$,则分析结果的平均值和标准试样的标准值或理论值之间没有显著性差异,否则,存在显著性差异。

两组平均值比较:

步骤一:应用 F 检验法主要用于检验两组测定结果的精密度 S_1 和 S_2 是否具有显著性差异,同时根据两组数据的精密度是否具有显著性差异也可以判断这两组数据是否来源于同一个总体。

以较大的标准偏差为分子,以较小的标准偏差为分母,由下式计算出 F 值。

$$F_{\text{计}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} \quad (6-18)$$

查 F 表,在一定置信概率(P)和自由度(f)下,若 $F_{\text{计}} > F_{\text{统}}$,则说明 S_1 和 S_2 具有显著性差异,否则, S_1 和 S_2 不具有显著性差异,再进一步用 t 检验法检验平均值之间有无显著性差异。

步骤二:应用 t 检验法来判断两组数据的平均值是否具有显著性差异。

当 S_1 和 S_2 不具有显著性差异,按下式计算出 t 值。

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_{\text{小}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (6-19)$$

查 t 表,在一定置信概率 (P) 和自由度 ($f = n_1 + n_2 - 2$) 下,若 $t_{\text{计}} < t$,则两组数据的平均值之间没有显著性差异,否则,存在显著性差异。

(3) 提高分析结果准确度的方法

提高分析结果准确度的方法,对于系统误差可以通过对照试验(标准样、标准方法对照、内检、外检)、回收试验、空白试验、校正仪器等来检验和校正不同来源的系统误差。对于随机误差来说,由于其服从统计规律,在消除系统误差的前提下,可以通过增加测量次数来减小随机误差。

(4) 有效数字

在有效数字这一部分,主要掌握三部分的内容:一是有效数字的概念、选取原则以及在分析化学中的意义;二是有效数字的修约规则和应用;三是有效数字的运算规则和应用。有效数字是测量数据中能够正确反映一定量(物理量或化学量)的数字,也就是说,是能够实际测到的数字。有效数字在分析化学中的意义,不仅表现在它表示了测定的量的大小,而且表示了测量值所能达到的准确度,因此,测量数据有效数字的位数有着很重要的意义。有效数字的位数的保留,是根据分析方法和仪器的准确度来决定的,记录所得到的数据中应该只有最后一位是不确定的数字,而该位以前的其他数字均为确定数字。在有效数字的确定中,要特别注意许多特例,如“0”和对数等特殊情况下的有效数字的位数。

有效数字的修约规则,采用“四舍六入五成双”的原则,在进行修约时,一方面要注意修约的位数,另一方面要注意“5”的修约。

有效数字的运算规则,主要考虑的是修约后结果的误差与参加运算的数据的误差的匹配问题。

在加减运算中,误差是各个数据的绝对误差的传递,因此,计算结果的绝对误差应该与参加运算的数据中绝对误差最大的相匹

配,故计算结果按照小数点后位数最少的那个数来保留计算结果的有效数字位数,即计算结果的小数点后的位数与参加运算的数据中小数点后位数最少的那个数的小数点后位数一致,即“向小数点最近者看齐”。在乘除运算中,误差是各个数据的相对误差的传递,因此,计算结果的相对误差应该与参加运算的数据中相对误差最大的相匹配,故计算结果按照总有效数字位数最少的那个数来保留计算结果的有效数字位数,即计算结果的总有效数字位数与参加运算的数据中总有效数字位数最少的那个数总有效数字位数一致,即“向有效数字位数最少者看齐”。

3. 容量分析

(1) 概述

这一部分的主要内容是掌握有关容量分析(滴定分析)的一些基本概念,滴定分析对滴定反应的要求以及滴定分析的方式。重点掌握滴定分析的四种方式的特点、操作方法及计算。

有关容量分析的基本概念,主要有容量(滴定)分析、滴定剂、标准溶液、滴定、化学计量点、滴定终点、指示剂、终点误差等。

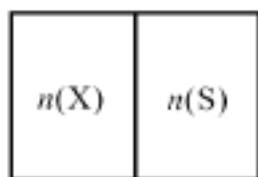
容量分析的实质就是利用标准溶液和待测物质定量发生化学反应,利用滴定这种分析方式确定定量反应所消耗的标准溶液的体积,根据标准溶液的浓度和体积计算待测物质的含量。

容量分析与四大化学平衡相对应,分为酸碱、沉淀、配位和氧化还原 4 类方法。滴定分析由于其分析方法本身的特点,要求滴定反应应符合反应必须按反应式的计量关系进行,且无副反应;反应必须定量进行(反应要进行完全);反应应迅速,要求瞬间完成;要有合适的终点指示办法的条件。

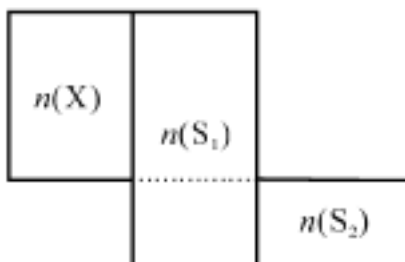
滴定反应进行的方式主要有以下四种:

a. 直接滴定:方法是用标准溶液直接滴定待测物质,它是滴定分析中最常用的滴定方式。它的特点是待测物质的基本单元的物质的量和标准溶液的基本单元的物质的量相等。见图 6-2(a)。

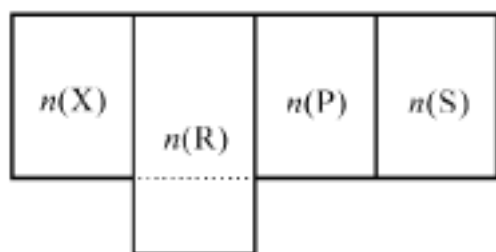
对于直接滴定法,有 $n(X) = n(S)$ 。



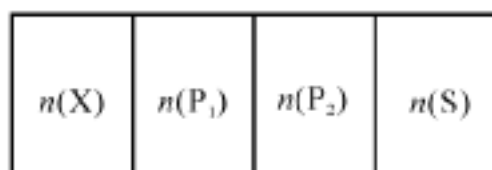
(a)



(b)



(c)



(d)

图 6-2 滴定分析方式示意图

注: 图中方框代表物质的物质的量, X, S, R, P 分别代表待测物质、标准物质、反应物、反应产物的基本单元。

b. 返滴定: 返滴定适用于标准溶液与待测物质反应缓慢, 或被测物质是固体时。它是在被测物质中先准确加入一种过量的标准溶液, 使二者充分反应, 然后, 再用另外一种标准溶液返滴定剩余的第三种标准溶液。它的特点是必须采用两种标准溶液, 用第二种标准溶液来返滴定过量的第三种标准溶液, 待测物质的基本单元的物质的量等于第三种标准溶液的基本单元的物质的量与第二种标准溶液的基本单元的物质的量之差。见图 6.2(b)。即

$$n(X) = n(S_1) - n(S_2)$$

c. 置换滴定: 置换滴定适用于滴定反应不按一定反应式进行或者有副反应发生而不能直接滴定时。这种方法是先在待测物质

中加入过量的反应物,该反应物和待测物质定量反应,生成的产物可以被标准溶液滴定。这种方法的特点是只采用一种标准溶液,与待测物质反应的不是标准溶液,只是一种反应物,它加入的量也不必准确,只要过量即可。标准溶液滴定的不是待测物质,而是待测物质与反应物反应的产物。待测物质基本单元的物质的量等于标准物质基本单元的物质的量,即 $n(X) = n(P) = n(S)$ 。见图 6-2(c)。

d. 间接滴定:间接滴定广泛适用于标准溶液不能直接和待测物质反应时。这种方法主要是将待测物质通过一系列和其他物质的定量反应最终生成可以为标准溶液滴定的产物,然后,以标准溶液滴定之。对于不同的待测物质来说,间接法采取的步骤可能不一样,应该具体问题具体分析。如以 KMnO_4 测定 Ca^{2+} 时,先用 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀 Ca^{2+} 为 CaC_2O_4 ,沉淀经过滤、洗涤后溶于 H_2SO_4 ,最后用 KMnO_4 滴定与 Ca^{2+} 结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,从而计算 Ca^{2+} 的含量。按上例,待测物质与标准物质的物质的量的关系有 $n(X) = n(P_1) = n(P_2) = n(S)$,即有 $n(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = n(\frac{1}{2}\text{CaC}_2\text{O}_4) = n(\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ 。见图 6-2(d)。

(2) 标准溶液

重点是有关标准溶液的概念、浓度的表示,配制及浓度的确定。

滴定分析的标准溶液是已知准确浓度的溶液,其浓度的表示方式最常用的是物质的量浓度,在应用物质的量浓度表示标准溶液的浓度时,一定注意要注明标准溶液的基本单元,如 $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ 。此外,在进行大量试样或例行的分析时,为简化计算,也常常采用滴定度来表示。滴定度有两种表示方法:一种是以每毫升标准溶液相当于标准物质的质量(g)来表示,以符号 T_s 表

示。另一种是以每毫升标准溶液相当于待测物质的质量(g)来表示,以符号 $T_{s/x}$ 表示。二者之间的关系为

$$T_{s/x} = T_s \times \frac{M_x}{M_s} \quad (6-20)$$

标准溶液的配制主要有两种方法:一种为直接法;另一种为间接法。直接法只适用于基准物质直接配制标准溶液,对于非基准物质配制标准溶液,只能采用间接法。应用间接法只能配制大致浓度的溶液,还需要用基准物质或其他的标准溶液来标定它,确定其准确浓度后,才能成为标准溶液。

(3) 容量分析的计算

重点是容量分析计算的等物质量规则,以等物质量规则为手段,掌握有关溶液浓度配制的计算、标准溶液标定的计算、滴定的计算以及物质百分含量的计算等。

等物质量规则的内容是:在滴定反应中,当达到计量点时,滴定剂的基本单元的物质的量等于被滴定剂的基本单元的物质的量。

对于常见的四大类型的滴定反应来说,其基本单元的选取是不同的。对于酸碱滴定来说,反应的实质是质子的得失,因此其基本单元就以得失 1 mol 质子为标准来确定;对于氧化还原反应来说,反应的实质是电子的得失,因此就以得失 1 mol 电子为标准来确定氧化还原反应的基本单元;沉淀和配位滴定,一般分别指的是银量法和 EDTA 滴定法,其滴定剂和被滴定剂反应的计量比都是 1:1,因此,沉淀和配位滴定的反应物的基本单元就是其本身。

应用等物质量规则计算的一些常用公式如下:

$$n\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] = a \cdot n(\text{B}) \quad (6-21)$$

$$c\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] = a \cdot c(\text{B}) \quad (6-22)$$

$$M\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] = \frac{1}{a} \cdot M(\text{B}) \quad (6-23)$$

$$n\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] = c\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] \times V_{\text{B}} \quad (6-24)$$

$$c\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] = \frac{m}{M\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] \times V} \quad (6-25)$$

$$m = n\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] \times M\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] = n(\text{B}) \times M(\text{B}) \quad (6-26)$$

$$\text{含量 \%} = \frac{n\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] \times M\left[\frac{1}{a}\text{B}\right]}{G} \times 100 \quad (6-27)$$

$$\text{含量 \%} = \frac{c\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] \times V_{\text{B}} \times M\left[\frac{1}{a}\text{B}\right]}{G} \times 100 \quad (6-28)$$

$$c\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] \times V_{\text{B}} = c\left[\frac{1}{d}\text{E}\right] \times V_{\text{E}} \quad (6-29)$$

上面的公式中, $\frac{1}{a}\text{B}$, $\frac{1}{d}\text{E}$ 指的是 B, E 物质的基本单元, 以氧化还原反应为例, a , d 分别表示 B 物质、E 物质在反应中得失了 a , d mol 的电子, B, E 分别表示 B, E 物质的化学式。

(二) 本章难点

1. 对误差基本概念的理解

(1) 对于误差-准确度, 偏差-精密度直接对应关系的理解

(2) 对于准确度和精密度之间的区别与联系的理解

精密度只是检验平行测定之间的符合程度, 和真值无关, 一组测定数据假若存在相同的系统误差, 数据之间可能非常接近, 精密度可以很高, 但并不一定接近真值, 即准确度不高。这是因为, 精密度只反映了测量的随机误差的大小, 而准确度则检验测定值与真值的符合程度, 同时反映了系统误差和随机误差的大小。只有在消

除了系统误差的前提下,精密度高,分析结果才会准确,如果有系统误差存在,精密度再高,准确度也不会高。

(3) 偏差的表示方法很多,要搞清楚每一种偏差的表示方法的定义和适用范围

(4) 关于分析准确度的掌握

对于分析准确度的掌握,并不是越高越好,因为准确度越高,所需要花费的时间、分析费用、人力和物力就越高,经常是得不偿失的。因此,对于准确度的掌握,是只要达到要求就可以了;另外,由于分析过程是由许多步骤组成的,每一步都有分析误差,最后分析结果总的误差是各步分析误差的总的体现,因此,在分析过程中,就要使得每一步的分析误差都应该达到一定的要求,这样,最后结果的总的误差才不会超出要求;最后,应该清楚系统误差是可以消除的,而随机误差则是不可能被消除的,它只能被减小。

2. 有限数据的统计处理

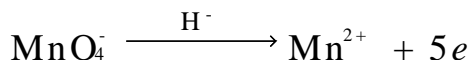
统计是比较抽象的,它是大量的测量数据所表现出来的一种规律性,它并不是很直观的,因此在理解上经常存在着困难。在这一部分,最重要的是理解了正态分布和 t 分布,理解了测量数据在无限次测量和有限次测量的分布规律,那么,以此为基础的有关置信概率和置信区间的概念,以及可疑值的舍弃、显著性检验的意义和应用就很好理解了。

3. 等物质量规则的理解和应用

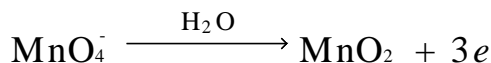
等物质量规则在分析化学的计算中,由于具有许多的优点,应用是极为广泛的。在这一部分,主要掌握一点:反应完全后,基本单元的物质的量相等。掌握了这一点以后,不论反应如何复杂,测定步骤如何的多,只要找出待测物质和标准溶液之间的等物质量关系,计算就大大简化了。有两点需要特别注意:一是基本单元的选取,对于不同的反应,同一物质的基本单元可能是不一样的,在选取基本单元时,虽然不用写出化学反应方程式,但还是应该搞清楚

所用的化学反应的实质,这样才能正确的选取基本单元。例如 KMnO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应,在酸性和中性介质中,反应是不同的,虽然不用写出化学反应方程式,但还是要知道其反应实质。

在酸性介质中



在中性介质中



因此在酸性介质和中性介质中, KMnO_4 的基本单元分别是 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 和 $\frac{1}{3}\text{KMnO}_4$ 。

二是对于不同的基本单元,同一物质的物质的量浓度是不一样的,一定要搞清楚同一物质以不同的基本单元表示的浓度之间的关系。

二、典型题解析

例 6.1 分析某试样的含氮量,测定数据如下:37.45%, 37.20%, 37.50%, 37.30%, 37.25%。计算其平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、和相对标准偏差(变异系数),如果真实含量为 37.38%,求其绝对误差和相对误差。

分析 该题的主要目的是练习掌握有关误差的基本概念及计算。

解

$$\begin{aligned}\bar{X} &= \frac{\sum x_i}{n} = \\ &= \frac{37.45(\%) + 37.20(\%) + 37.50(\%) + 37.30(\%) + 37.25(\%)}{5} = \\ &= 37.34(\%)\end{aligned}$$

$$d_1 = x_1 - \bar{X} = 37.45(\%) - 37.34(\%) = +0.11(\%)$$

$$d_2 = -0.14(\%)$$

$$d_3 = +0.16(\%)$$

$$d_4 = -0.04(\%)$$

$$d_5 = -0.09(\%)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n} =$$

$$\frac{0.11(\%) + 0.14(\%) + 0.16(\%) + 0.04(\%) + 0.09(\%)}{5}$$

$$= 0.11(\%)$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.11(\%)}{37.34(\%)} \times 100\% = 0.29\%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} =$$

$$\sqrt{\frac{(0.11)^2 + (0.14)^2 + (0.16)^2 + (0.04)^2 + (0.09)^2}{5-1}}$$

$$=$$

$$0.13\%$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.13(\%)}{37.34(\%)} \times 100\% = 0.35\%$$

$$E_a = \bar{X} - T = 37.34(\%) - 37.38(\%) = -0.04(\%)$$

$$E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = \frac{-0.04(\%)}{37.38(\%)} \times 100\% = -0.1\%$$

【评注】 计算此类习题,误差的基本概念和公式,特别是它们之间的区别和联系要清楚。该类型的习题是加深理解误差基本概念的较好的题型。

例 6.2 某试样甲、乙二人的分析结果分别为

甲:40.15%, 40.15%, 40.14%, 40.16%

乙:40.25%, 40.01%, 40.01%, 40.26%

问:谁的结果可靠?为什么?

分析 该题的目的是比较甲、乙两个人的的分析结果的可靠性,由于题中并未给出试样的真值,故该题只能从精密度的角度去解决问题。从精密度与准确度之间的关系可知,准确度高,要求精密度必须高,因此从精密度角度看,甲、乙二人的测定结果,谁的精密度高,谁的结果应该可靠。故该题的主要途径是评价精密度。精密度表示方法很多,较好的是标准偏差。

解 依
$$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$$

代入甲、乙的测定数据得

$$S_{\text{甲}} = 0.0082 \quad S_{\text{乙}} = 0.14$$

可见, $S_{\text{甲}} < S_{\text{乙}}$, 故甲的测定结果比较可靠。

【评注】 该题主要是考察学生对于精密度和准确度之间关系的理解,只要理解了二者之间的关系,才能得出以精密度来评价测定结果的可靠性的结论。

例 6.3 为了检验鱼被污染的情况,测定了鱼组织中汞的含量,测定结果为 2.06, 1.93, 2.12, 2.16, 1.89, 1.95, 单位 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。试求其平均值在置信概率分别为 95%, 99% 时的置信区间,即鱼组织中的汞的含量范围。

分析 该题主要练习如何由一组测量数据来估计在不同的置信概率下的置信区间。依据题意,该题的测量次数为 6 次,故为有限次测量的置信区间的估计,依据公式 $\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$, 根据题中给出的数据,可以求得 \bar{X} , S , n , 只要再从 t 分布值表中,查出在一定自由度、一定置信概率下的 t 值,即可计算置信区间。

解

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \frac{\sum x_i}{n} = \\ &= \frac{2.06 + 1.93 + 2.12 + 2.16 + 1.89 + 1.95}{6} = \end{aligned}$$

$$2.02 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$S = \sqrt{\frac{d_i}{n-1}} = 0.11$$

查表, 当 $f = 6 - 1 = 5$, $P = 0.95$ 时, $t = 2.57$, 得

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 2.02 \pm 2.57 \times \frac{0.11}{\sqrt{6}} =$$

$$(2.02 \pm 0.12) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

当 $f = 6 - 1 = 5$, $P = 0.99$ 时, $t = 4.03$, 得

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 2.02 \pm 4.03 \times \frac{0.11}{\sqrt{6}} =$$

$$(2.02 \pm 0.18) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

因此, 当置信概率分别为 95%, 99% 时, 鱼组织中的汞的含量范围分别为 $(2.14 \sim 1.90) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $(2.20 \sim 1.84) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

【评注】 该题属于置信区间基本概念类的练习题, 主要是掌握置信区间的基本概念。

例 6.4 测定农药中钴的含量为 1.25, 1.31, 1.27, 1.40, (单位: $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 分别应用 Q 检验法和 G 检验法。说明 1.40 是否该舍弃 ($P = 95\%$) ?

分析 该题主要是可疑值的舍弃的练习。

解 (1) Q 检验法

依

$$Q_{\text{计}} = \frac{|x_{\text{可疑}} - x_{\text{邻近}}|}{R} = \frac{|1.40 - 1.31|}{(1.40 - 1.25)} = 0.60$$

查 Q 值表 $n = 4$, $Q_{0.95} = 1.05 > Q_{\text{计}}$, 故按 Q 检验法, 应该舍弃。

(2) G 检验法

由所给数据, 可以计算

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n} = 1.31$$

$$S = \sqrt{\frac{d_i}{n-1}} = 0.066$$

依 $G_{\text{计}} = \frac{|\text{可疑值} - \bar{X}|}{S} = \frac{|1.40 - 1.31|}{0.066} = 1.36$

查 G 值表 $n = 4$, $G_{0.95} = 1.46 < G_{\text{计}}$, 故按 G 检验法, 不应该舍弃。

采用 Q 检验法和 G 检验法得出了不同的结论, 在这种情况下, 由于 G 检验法引入了 \bar{X} 和 S , 准确性较好, 故以 G 检验法为准, 1.40 不应该舍弃。

【评注】 这道题应用了不同的可疑值舍弃的检验方法, 一方面练习了可疑值舍弃的方法, 另一方面, 利用两种不同的检验法得出了不同的结论, 使学生对于常用的可疑值的检验方法的特点、应用有较好的了解。

例 6.5 为了检验一种新的测定微量锌的吸光光度法, 取含锌 $11.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的某一标准样品进行 5 次测定, 得 $\bar{X} = 10.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 其 $S = 0.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 问这个新方法在 95% 的置信概率下, 是否可靠?

分析 该题是属于测定平均值和标准值之间的显著性差异的检验问题。这一类题可以有两种思路, 一是应用 t 检验法, 这是最常用的一种方法; 另一种是利用标准值是否落入测定结果平均值在一定置信概率下的置信区间来判断。

解法 1

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{X} - \mu|}{S} \sqrt{n} = \frac{|10.8 - 11.7|}{0.7} \sqrt{5} = 2.9$$

查 t 值表, 当 $P = 0.95$, $f = 5 - 1 = 4$, $t = 2.78$, 由于 $t_{\text{计}} > t$, 所以 \bar{X} 与 μ 有显著性差异, 说明新的方法不可靠, 存在某种系统误差。

解法 2 查 t 值表, 当 $P = 0.95$, $f = 5 - 1 = 4$, $t = 2.78$, 由测定数据可以计算得

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 10.8 \pm 2.78 \times \frac{0.7}{\sqrt{5}} =$$

$$(10.8 \pm 0.8) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$$

即,新方法的平均值所估计的真值的置信区间为 $10.0 \sim 11.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,但真值为 $11.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,已经超出了新方法测定的平均值的置信区间,故说明新方法不可靠,存在某种系统误差。

【评注】 该题应用了两种方法进行了测定结果和标准值的显著性检验。其中第二种方法不太常用,这种方法是从不同的角度考虑同一个问题,应用它有助于学生加深对于置信区间的理解,活跃学生的思路。

例 6.6 某实验室用新旧两种方法测定某食用盐中的 $\text{NaCl}\%$,其结果如下:

新法 $\bar{X}_1 = 42.34\%$, $S_1 = 0.10\%$, $n = 5$

旧法 $\bar{X}_2 = 42.44\%$, $S_2 = 0.12\%$, $n = 4$

比较两种方法 95% 的置信概率下有无显著性差异。

分析 该题的目的是对两组平均值进行显著性检验。对于这类问题最常用的方法是先用 F 检验法对两组测定结果进行精密度的检验,如果两组结果的精密度具有显著性差异,则两种测定方法必然具有显著性差异;如果两组结果的精密度不具有显著性差异,这说明两组结果是属于一个总体,然后再应用 t 检验法对两组结果的平均值进行显著性检验。

解 (1) 先用 F 检验法检验两组结果的精密度 S_1 和 S_2

$$F_{\text{计}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{(0.12)^2}{(0.10)^2} = 1.44$$

查表,当 $P = 0.95$, f_1 (S 大的自由度) $= n_2 - 1 = 4 - 1 = 3$, f_2 (S 小的自由度) $= n_1 - 1 = 5 - 1 = 4$,则 $F = 6.59$ 。 $F_{\text{计}} < F$,说明 S_1 和 S_2 无显著性差异。

(2) 因为 S_1 和 S_2 无显著性差异,故再用 t 检验法检验 \bar{X}_1 和 \bar{X}_2 。

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_{\text{小}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|42.34 - 42.44|}{0.10} \sqrt{\frac{4 \times 5}{4 + 5}} = 1.49$$

查 t 值表, 当 $P = 0.95$, $f = n_1 + n_2 - 2 = 4 + 5 - 2 = 7$, $t = 2.37$, $t_{\text{计}} < t$, 说明 \bar{X}_1 和 \bar{X}_2 无显著性差异, 两种方法一样好。

【评注】 该题主要是练习两组测定结果的显著性差异的检验, 在应用检验方法的时候, 一定要注意 F 检验法的特点, 以及在查 F, t 表时自由度的选取。

例 6.7 依有效数字运算规则进行计算:

(1) $50.2 + 2.51 - 0.6581 = ?$

(2) $0.0121 + 25.66 \div 2.7156 = ?$

(3) $\frac{0.0982 \times \left[\frac{20.00 - 14.39}{100.0} \right] \times \frac{162.206}{3}}{1.4182} \times 100\% = ?$

分析 这是一个对有效数字进行运算的练习题。第一小题是加减运算, 第二小题是乘除运算, 第三小题是加减乘除混合运算。对于加减运算, 误差是各个数据的绝对误差的传递, 因此, 计算结果的绝对误差应该与参加运算的数据中绝对误差最大的相匹配, 故计算结果“向小数点最近者看齐”, 如第一小题, 保留到小数点后第一位; 在乘除运算中, 误差是各个数据的相对误差的传递, 因此, 计算结果的相对误差应该与参加运算的数据中相对误差最大的相匹配, 故计算结果“向有效数字位数最少者看齐”, 如第二小题, 保留三位有效数字; 对于加减乘除混合运算, 应该按照算式的运算顺序, 分别按加减和乘除的修约规则进行计算。如第三小题, 按计算顺序, 先计算括弧内的 $\left[\frac{20.00 - 14.39}{100.0} \right]$, 小括弧内加减运算结果应保留到小数点后两位, 再计算大括弧中的乘除运算, 分子总共为三位有效数字, 分母为四位, 括弧内计算结果为三位有效数字。括

弧外剩余整个算式均为乘除运算, 3, 100 为自然数, 不计有效数字, 故最后结果保留总三位有效数字。

$$\text{解} \quad (1) \quad 50.2 + 2.51 - 0.6581 = 52.1$$

$$(2) \quad 0.0121 \times 25.66 \div 2.7156 = 0.114$$

$$(3) \quad \frac{0.0982 \times \left[\frac{20.00 - 14.39}{100.0} \right] \times \frac{162.206}{3}}{1.4182} \times 100\% = 21.0\%$$

【评注】 对于纯加减或乘除运算, 结果有效数字的修约比较简单。对于混合运算来说, 就比较复杂, 计算此类问题, 关键是按照算式的运算顺序, 每当遇到加减或乘除转换时, 分步修约, 如加减算完, 结果进行乘除运算时, 先对加减结果修约, 再将修约后的结果进行乘除计算, 然后结果再按乘除规则修约。

例 6.8 准确称取基准试剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2.4516 g, 溶解后全部转移至 500 mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 求此溶液的浓度 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, $c\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right]$ 。

分析 该题属于直接法配制标准溶液。已知基准物质的质量和配成溶液的体积, 既可以计算标准溶液的浓度。在这里应该注意以不同基本单元表示时浓度的换算。

解 已知

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right] = 49.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{依} \quad c\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] = \frac{m}{M\left[\frac{1}{a}\text{B}\right] \times V}, \text{可以计算}$$

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V} = \frac{2.4516}{294.18 \times 500.0 \times 10^{-3}} =$$

$$\begin{aligned}
 c\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right] &= \frac{0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{M\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right] \times V} = \\
 &= \frac{2.4516}{49.03 \times 500.0 \times 10^{-3}} = \\
 &= 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
 c\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right] &= 6 \times c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \\
 &= 6 \times 0.01667 = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

【评注】 该题的主要目的是一方面练习直接法配制标准溶液, 另一方面练习以不同基本单元表示的溶液浓度的计算。对于后者, 一种方法可以利用浓度与质量、体积之间的关系直接计算, 这时要注意, 浓度的基本单元和摩尔质量的基本单元必须保持一致; 另一种方法可以先计算出一种基本单元表示的浓度, 然后根据不同基本单元表示的浓度之间的关系进行计算。

例 6.9 以间接法配制浓度约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 现用基准物质 Na_2CO_3 标定。准确称取基准试剂无水 Na_2CO_3 0.1256 g , 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 $20 \sim 30 \text{ mL}$ 蒸馏水溶解后, 加入甲基橙指示剂, 用 HCl 溶液滴定, 终点消耗的体积为 21.30 mL , 求 $c(\text{HCl})$ 。

分析 该题属于以间接法配制标准溶液并以基准物质标定类练习题。根据等物质量规则, 标定反应到达计量点时, 标准物质的基本单元的物质的量与待标定的标准溶液的基本单元的物质的量相等。由题意可知, 以 HCl 滴定 Na_2CO_3 , 以甲基橙为指示剂, Na_2CO_3 被滴定到 H_2CO_3 , 即对于 HCl , 失去一个质子, 基本单元为 HCl , 对于 Na_2CO_3 , 得到两个质子, 基本单元为 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

到达反应计量点时,

$$n(\text{HCl}) = n\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right]。$$

解 由题意可知,到达反应计量点时,有

$$n(\text{HCl}) = n\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right]$$

又有

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times V_{\text{HCl}}$$

$$n\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right] = \frac{m}{M\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right]}$$

故有

$$c(\text{HCl}) = \frac{m}{M\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right] \times V_{\text{HCl}}} =$$

$$\frac{0.1256}{\frac{105.99}{2} \times 21.30 \times 10^{-3}} =$$

$$0.1113 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【评注】 该题在计算时,一个要熟悉间接法配制标准溶液的方法及其特点;另外一个是在应用等物质量规则计算时一定要注意反应的实质,准确的选取基本单元。

例 6.10 大理石样品(主要成分 CaCO_3) 0.5024 g, 加入 $0.5010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液 26.00 ml, 再用 $0.4900 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液回滴过量的 HCl , 消耗的 NaOH 溶液 13.00 mL, 求 CaCO_3 的含量。

分析 该题是样品百分含量测定。从题意可以看出,这是一个典型的返滴定法的题。先用过量的 HCl 与样品 CaCO_3 反应,再用 NaOH 返滴定过量的 HCl 。从反应看

对于 CaCO_3 , 其与 HCl 反应,产物是 H_2CO_3 , 得到 2 个质子,基本单元是 $\frac{1}{2}\text{CaCO}_3$;

对于 HCl, 其与 NaOH 或 CaCO₃ 反应, 产物是 H₂O, 失去 1 个质子, 基本单元是 HCl;

对于 NaOH, 其与 HCl 反应, 产物是 H₂O, 得到 1 个质子, 基本单元是 NaOH。

按照前述的返滴定法的特点, 有

$$n\left[\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right] = n(\text{HCl})_{\text{总}} - n(\text{NaOH})$$

按照

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{n\left[\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right] \times M\left[\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right]}{G} \times 100$$

即可计算。

解 依以上分析, 有

$$\text{CaCO}_3 \% =$$

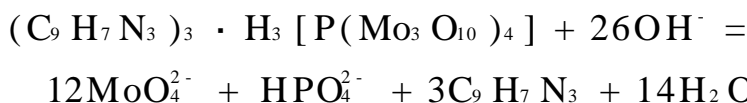
$$\frac{[c(\text{HCl}) \times V_{\text{HCl}} - c(\text{NaOH}) \times V_{\text{NaOH}}] \times M\left[\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right]}{G} \times 100 =$$

$$\frac{(0.5010 \times 26.00 - 0.4900 \times 13.00) \times 10^{-3} \times \frac{100.09}{2}}{0.5042} \times 100 =$$

66.06

【评注】 该题主要练习返滴定法的计算。学生要掌握不同滴定方法的特点和计算技巧, 这样才能做好滴定分析的计算。

例 6.11 称取 1.00 g 过磷酸钙试样, 溶解定容于 250 mL 容量瓶中, 移取 25.00 mL 该溶液, 将其中的磷完全沉淀为钼磷酸喹啉, 沉淀经洗涤后溶解在 35.00 mL 0.200 mol · L⁻¹ NaOH 中, 反应如下:



然后用 0.100 mol · L⁻¹ HCl 溶液滴定剩余的 NaOH, 计算用去

20.00 mL, 试计算试样中含水溶性磷的百分含量。

分析 该题还是一个百分含量计算类型的练习。从题意可以看出, 该题分两步, 先利用置换法, 将水溶性磷完全沉淀为钼磷酸喹啉, 然后, 利用返滴定法, 先用过量的 NaOH 溶解钼磷酸喹啉, 再用 HCl 返滴定过量的 NaOH。

再分析一下基本单元: 对于水溶性磷, 其被沉淀为钼磷酸喹啉, 二者反应是 1 : 1;

对于钼磷酸喹啉, 其与 26 molNaOH 反应, 可以认为失去 26 个质子, 此反应中基本单元是 $\frac{1}{26}((\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3)_3 \cdot \text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4])$;

对于 NaOH, HCl, 基本单元分别是 NaOH, HCl。

由以上分析可以得出各反应物之间的等物质量关系如下:

$$n\left[\frac{1}{26}\text{P}\right] = n\left[\frac{1}{26}((\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3)_3 \cdot \text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4])\right] = n(\text{NaOH})_{\text{总}} - n(\text{HCl})$$

按照百分含量的计算公式即可计算, 计算百分含量时应注意分取的比例关系要代进计算公式中。

解 依以上分析的结果有

$$P\% = \frac{n\left[\frac{1}{26}\text{P}\right] \times M\left[\frac{1}{26}\text{P}\right]}{G} \times 100 = \frac{(c(\text{NaOH}) \times V_{\text{NaOH}} - c(\text{HCl}) \times V_{\text{HCl}}) \times M\left[\frac{1}{26}\text{P}\right]}{G \times \frac{25.00}{250.0}} \times 100 = \frac{(0.200 \times 35.00 - 0.100 \times 20.00) \times 10^{-3} \times \frac{30.97}{26}}{1.00 \times \frac{25.00}{250.0}} \times 100 =$$

5 96

【评注】 该题表面上看比较复杂,实际上经过分析后,最终计算也比较简单。在计算比较复杂的滴定计算时,一定要注意这样的计算技巧,首先搞清楚滴定方式,然后再根据滴定方式和反应搞清楚各反应为之间的等物质量关系,写出最终的待测物质和标准溶液之间的等物质量关系,如该例

$n\left[\frac{1}{26}P\right] = n(\text{NaOH})_{\text{总}} - n(\text{HCl})$,就可以直接计算了。

三、习 题

1. 下列情况引起什么误差?如果是系统误差应该如何消除?

- (1) 砝码未经校正;
- (2) 测量过程中电压、温度波动;
- (3) 移液管转移溶液后,残留稍有不同;
- (4) 试剂中含有微量待测成分;
- (5) 重量法测定时,试液中被测定离子沉淀不完全;
- (6) 滴定管读数最后一位估读不准。

2. 分析某一土壤中速效氮的含量,测定的结果如下:25.1, 24.9, 25.4, 25.7, 25.4, 25.2, 单位: $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 试计算其测定结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差(变异系数)。若经过大量测定得到的结果为 $25.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, (可以看作是总体平均值), 试求其绝对误差和相对误差。

3. 以现有的原子量的准确度为依据,计算 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的式量至最高准确度。

4. 依法计算下列各式:

- (1) $8.71 + 0.650\,09 - 1.332 = ?$
- (2) $41.771 \times 0.099\,1 \times 8.097 \times 10^3 = ?$
- (3) $(13.78 \times 0.50) + (8.6 \times 10^{-5}) - (4.29 \times 0.001\,21) = ?$
- (4) $35.672\,4 \times 0.001\,8 \times 4700 + 2.01 = ?$

5. 某试样作 9 次平行测定,其结果为 35.10%, 34.86%, 34.92%, 35.36%, 35.11%, 35.01%, 34.77%, 35.19%, 34.98%, 问:

(1) 测定结果中是否有离群值?应用三种离群值检验法说明是否应舍弃之。

(2) 试样测定结果如何表示。

(3) 计算平均值 95% 置信区间?

(4) 若标准值为 34.70%, 问分析方法是否存在系统误差?

6. 在不同温度下,测得某试样结果如下:

10 96.5%, 95.8%, 97.1%, 96.0%

37 94.2%, 93.0%, 95.0%, 93.0%, 94.5%

试评价在 95% 置信概率下,温度对测定结果是否有影响?

7. 甲乙二人共同分析某一试样的含硫量,每次称取试样 3.5 g,分析结果报告如下:

甲: 0.042%, 0.041%

乙: 0.04099%, 0.04201%

问谁的报告合理?为什么?

8. 滴定管读数误差为 ± 0.02 mL,如滴定分别用去标准溶液 3.0 mL, 30.00 mL,相对误差分别是多少?说明了什么问题?

9. 0.1000 mol·L⁻¹ HCl 溶液,其 T_{HCl} 是多少?该 HCl 溶液与 Na₂CO₃ 溶液反应生成 CO₂,求 $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$ = ?

10. 把 0.880 g 有机物中的氮转变为 NH₃,然后将 NH₃ 通入 20.00 mL 0.2133 mol·L⁻¹ HCl 溶液中,过量的酸以 0.1962 mol·L⁻¹ NaOH 溶液滴定,需用 5.50 mL,计算有机物中氮的百分含量。

11. 欲配 $C\left[\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right]$ 为 0.1 mol·L⁻¹ 的 KMnO₄ 溶液 500 mL,应称取 KMnO₄ 多少克?现以基准 Na₂C₂O₄ 标定之,若要求消耗 KMnO₄ 的体积为 25 ~ 30 mL,应称取 Na₂C₂O₄ 多少克?

12. 以基准物质 K₂Cr₂O₇ 标定 Na₂S₂O₃,称取 0.1534 g K₂Cr₂O₇ 与过量 KI 作用,析出的 I₂ 用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定,用去 29.34 mL,求 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 。

第七章 酸碱平衡

一、内容提要

(一) . 本章重点

本章的内容包括酸碱理论、酸碱溶液的 pH 的计算以及缓冲溶液等,重点是酸碱质子理论、酸碱溶液的 pH 的计算以及缓冲溶液的特点、性质及 pH 值的计算。

1 . 酸碱理论

(1) 阿仑尼乌斯的酸碱电离理论

理论要点: 电解质在水溶液中电离产生的阳离子全部是 H^+ 的化合物是酸, 电离出来的阴离子全部是 OH^- 的化合物是碱。 H^+ 是酸的特征, OH^- 是碱的特征。酸碱反应的实质是 H^+ 和 OH^- 作用生成 H_2O 的反应。阿仑尼乌斯的酸碱电离理论只适用于水溶液。

a . 电离度: 是电解质在溶液中达到平衡时电离的百分率, 以表示。

$$= \frac{\text{已电离的浓度}}{\text{电离前的浓度}} \times 100\% \quad (7-1)$$

电离度的大小除了和电解质的本性、溶液的浓度有关外, 还与温度和溶剂等因素有关。

b . 稀释定律: 在一定温度下, 某一弱酸的电离度与其浓度的平方根成反比。

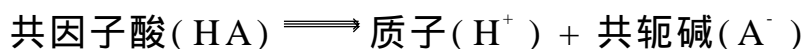
$$= \sqrt{\frac{K}{c}} \quad (7-2)$$

该定律给出了电离度、电离常数和弱酸浓度之间的相互关系。

(2) 质子理论

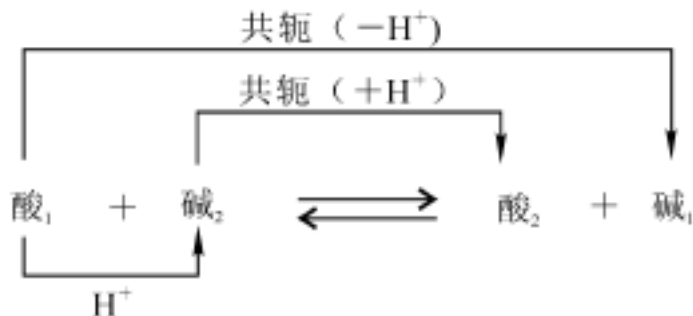
a. 理论要点: 凡是能给出质子的物质都是酸, 凡是能接受质子的物质都是碱, 既能给出质子又能接受质子的物质是两性物质。酸碱反应的实质是质子传递的反应。质子理论不仅适用于水溶液, 而且适用于非水体系。

b. 酸碱的共轭关系: 某酸给出质子以后就变成其对应的碱, 某碱得到质子就变成其对应的酸, 这种酸碱互相联系、互相转化的关系就称为酸碱共轭关系。



共轭酸及其共轭碱共称共轭酸碱对。

c. 酸碱反应的实质: 酸碱反应的实质是两个共轭酸碱对之间得失质子的反应。发生酸碱反应总是一个共轭酸碱对中的共轭酸失去质子, 另外一个共轭酸碱对中的共轭碱得到质子。反应的结果是失去质子的共轭酸转变为其相应的共轭碱, 而另一个共轭酸碱对中的共轭碱得到质子转变成其共轭酸。



从质子理论上, 电离理论中的电离、中和和水解反应均可以归为酸碱反应。

(3) 酸碱的电离平衡

a. 一元酸碱的电离平衡:一元共轭酸碱对 HA 和 A^- , 共轭质子酸的电离反应



$$K(\text{HA}) = \frac{[\text{c}(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{c}] \cdot [\text{c}(\text{A}^-)/\text{c}]}{[\text{c}(\text{HA})/\text{c}]} = K_a$$

对于共轭质子碱 A^- 的电离反应

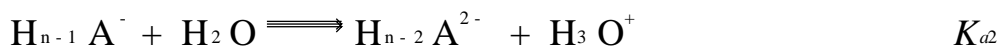


$$K(\text{A}^-) = \frac{[\text{c}(\text{HA})/\text{c}] \cdot [\text{c}(\text{OH}^-)/\text{c}]}{[\text{c}(\text{A}^-)/\text{c}]} = K_b$$

共轭质子酸与共轭质子碱的电离平衡常数之间的关系为

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (7-3)$$

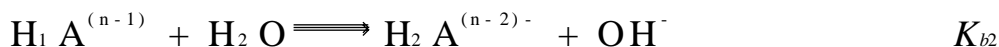
b. 多元酸碱的电离平衡:以通式 H_nA 表示多元酸,多元弱酸电离平衡及电离平衡常数如下:



.....



以通式 A^{n-} 表示多元碱,多元弱碱电离平衡及电离平衡常数如下:



.....



多元弱酸共轭酸碱对之间电离平衡常数之间的关系为

$$K_{a1} \times K_{bn} = K_w \quad (7-4)$$

$$K_{a2} \times K_{b(n-1)} = K_w \quad (7-5)$$

$$\dots \quad \dots$$

$$K_{an} \times K_{bl} = K_w \quad (7-6)$$

2. 酸碱溶液 pH 值的计算

(1) 质子条件和物料平衡

质子条件:在酸碱平衡中,酸失去的质子总数等于碱得到的质子总数。质子条件式的数学表示称为质子条件式或质子等衡式,用 PBE 表示。

物料平衡:在化学平衡体系中,某一组分的分析浓度等于组分各种存在形式总和。物料平衡的数学表示,称为物料平衡式或质量等衡式,用 MBE 表示。

(2) 酸碱溶液酸度的计算

a. 一元弱酸(碱):一元弱酸的电离平衡为



电离平衡常数为 K_a

其酸度计算公式为

较精确式:

$$c(\text{H}) = \sqrt{K_a (c - c(\text{H}) + K_w)} \quad (7-7)$$

近似式:(应用条件: $c < 20 c(\text{H}^+)$ 或 $\frac{c}{K_a} < 500$, 而 $K_a c$

$25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a (c - c(\text{H}^+))}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2} \quad (7-8)$$

近似式:(应用条件: $c > 20 c(\text{H}^+)$ 或 $\frac{c}{K_a} > 500$, 而 $K_a c <$

$25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a c + K_w} \quad (7-9)$$

最简式:(应用条件: $c \gg 20c(\text{H}^+)$ 或 $\frac{c}{K_a} \gg 500$, 而 $K_a \gg 25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot c} \quad (7-10)$$

一元弱碱的电离平衡为



电离平衡常数为 K_b

其碱度计算公式为

较精确式

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b (c - c(\text{OH}^-)) + K_w} \quad (7-11)$$

近似式:(应用条件: $c \gg 20c(\text{OH}^-)$ 或 $\frac{c}{K_b} \gg 500$, 而 $K_b \gg 25 K_w$)

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b (c - c(\text{OH}^-))}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c}}{2} \quad (7-12)$$

近似式:(应用条件: $c \gg 20c(\text{OH}^-)$ 或 $\frac{c}{K_b} \gg 500$, 而 $K_b \gg 25 K_w$)

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b \cdot c + K_w} \quad (7-13)$$

最简式:(应用条件: $c \gg 20c(\text{OH}^-)$ 或 $\frac{c}{K_b} \gg 500$, 而 $K_b \gg 25 K_w$)

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (7-14)$$

b. 多元酸(碱): 对于多元弱酸, 一般采取简化计算。当 $K_{a1} \gg K_{a2}$ 时, 可以省略多元弱酸的二级电离, 看作一元弱酸来计算, 这时只要将 K_a 换成 K_{a1} , 就可以直接应用式(7-7) ~ 式(7-10)。

对于多元弱碱, 同样当 $K_{b1} \gg K_{b2}$ 时, 可以省略多元弱碱的二级电离, 看作一元弱碱来计算, 将 K_b 换成 K_{b1} , 就可以直接应用式 (7-11) ~ 式 (7-14)。

c. 两性物质: 酸式盐 NaHA 型或 NaH_2A 型:
较精确式

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1} (K_{a2} \cdot c + K_w)}{K_{a1} + c}} \quad (7-15)$$

近似式: (应用条件: $c < 25 K_{a1}$, 而 $K_{a2} c \gg 25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c}{K_{a1} + c}} \quad (7-16)$$

近似式: (应用条件: $c \gg 25 K_{a1}$, 而 $K_{a2} c < 25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1} (K_{a2} c + K_w)}{c}} \quad (7-17)$$

最简式: (应用条件: $c \gg 25 K_{a1}$, 而 $K_{a2} c \gg 25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (7-18)$$

Na_2HA 型: 将 K_{a1} 换成 K_{a2} , K_{a2} 换成 K_{a3} 后, 即可直接应用式 (7-15) ~ 式 (7-18)。

弱酸弱碱盐以 NH_4Ac 为例
较精确式

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}} (K_{\text{NH}_4^+} \cdot c + K_w)}{K_{\text{HAc}} + c}} \quad (7-19)$$

近似式: (应用条件: $c < 25 K_{\text{HAc}}$, 而 $K_{\text{NH}_4^+} c \gg 25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}} \cdot K_{\text{NH}_4^+} \cdot c}{K_{\text{HAc}} + c}} \quad (7-20)$$

近似式: (应用条件: $c \gg 25 K_{\text{HAc}}$, 而 $K_{\text{NH}_4^+} c < 25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{HAc}} (K_{\text{NH}_4^+} \cdot c + K_w)}{c}} \quad (7-21)$$

最简式:(应用条件: $c \gg 25 K_{\text{HAc}}$, 而 $K_{\text{NH}_4^+} c \gg 25 K_w$)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot K_{\text{NH}_4^+}} \quad (7-22)$$

3. 缓冲溶液

(1) 同离子效应与盐效应

同离子效应:在弱电解质溶液中,加入与该弱电解质含有相同离子的强电解质后,使得弱电解质的电离平衡向左移动,从而降低弱电解质电离度的作用。

盐效应:当在弱电解质溶液中,加入不含有相同离子的强电解质时,由于强电解质电离出的阴阳离子,使得溶液中离子之间的相互牵制作用增强,弱电解质电离出来的阴阳离子结合成分子的机会减少,从而表现出弱电解质的电离度略有增大,这种效应称为盐效应。

(2) 缓冲溶液

缓冲溶液是由弱酸(或弱碱)及其盐,即由共轭酸碱对组成,它能够抵抗外加的少量酸碱或稀释,而溶液本身的 pH 值不发生显著变化。缓冲溶液使 pH 值保持基本不变的作用称为缓冲作用。

缓冲溶液具有缓冲作用的原理在于,缓冲溶液是由共轭酸碱对组成,在缓冲溶液中,同时存在着弱酸(或弱碱)的电离平衡和其共轭碱(或其共轭酸)的电离平衡,由于同离子效应的存在,在缓冲溶液中存在着大量的弱酸和弱碱成分,他们分别充当了抗 OH^- 和抗 H^+ 成分,当外界加入少量的 H^+ ,弱碱就将其消耗掉了,弱碱就转变为其共轭酸;同样的,加入少量的 OH^- ,弱酸就将其消耗了,弱酸就转变为其共轭碱;由于缓冲溶液的 pH 值的变化主要由弱酸和共轭碱的比值决定,在缓冲溶液中加入少量的酸碱对其比值影响不大,故缓冲溶液能够抵抗外加的少量酸碱,而本身的 pH 值基本保持不变。

缓冲容量是指把 1 升缓冲溶液的 pH 值变化一个 pH 单位所需的外来的酸或碱的量。它标志着缓冲溶液缓冲能力的大小。

缓冲溶液 pH 值的计算:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})} \quad (7-23)$$

缓冲溶液的配制:

缓冲溶液的配制主要考虑以下几点,一是共轭酸碱对的选择,主要考虑共轭酸碱对的 $\text{p}K_a$,共轭酸碱对的 $\text{p}K_a$ 应该尽可能的和要求的 pH 值接近,同时,还要考虑作为缓冲溶液的共轭酸碱对应该是惰性的,它不应该和被缓冲体系发生反应;二是选好缓冲的共轭酸碱对以后,利用式(7-23)计算共轭酸和共轭碱的比例,同时根据所要求的缓冲容量考虑配制缓冲溶液的浓度;三是配好缓冲溶液以后,要对其实际的 pH 值进行测定,确定准确的 pH 值。

(二) 本章难点

(1) 要注意弱酸的电离度与电离常数、弱酸的浓度之间的关系。

当溶液被稀释时, K_a 不变,但电离度 增大;在给定的温度下,相同浓度的弱酸,电离常数 K_a 越小,电离度 越小。

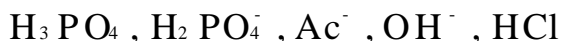
应该注意,弱酸溶液越稀,其电离度越大,但 $c(\text{H}^+)$ 却并不随之增大,因为在稀释溶液时,电离度所增大的倍数始终比溶液的稀释倍数小,因此,一般弱酸溶液稀释时, $c(\text{H}^+)$ 随弱酸浓度的减小而减小。

(2) 酸碱共轭关系及电离平衡常数之间的关系

(3) 各种溶液的酸度的计算

二、典型题解析

例 7.1 根据酸碱质子理论,指出下列分子或离子中,哪些只是酸 哪些只是碱 哪些既是酸又是碱 ?



分析 按照质子理论,凡是能给出质子的物质都是酸,凡是能接受质子的物质都是碱,既能给出质子又能接受质子的物质是两性物质。按此原则即可以划分。

解 只是酸的有 $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{HCl}$

只是碱的有 Ac^-, OH^-

既是酸又是碱的有 H_2PO_4^-

【评注】 该题主要是练习关于质子理论的基本概念。

例 7.2 试写出下列分子或离子可能存在的共轭酸或共轭碱



分析 该题主要是强调共轭酸碱的概念,酸给出质子以后就变成其对应的共轭碱,碱得到质子就变成其对应的共轭酸。按此概念即可以写出。

解 HCO_3^- 的共轭酸有 H_2CO_3 , 共轭碱有 CO_3^{2-}

HF 的共轭碱有 F^-

NH_4^+ 的共轭碱 NH_3

【评注】 该题比较简单,主要是练习共轭酸碱的基本概念。

例 7.3 试写出下列物质的质子条件式:



分析 在酸碱平衡中,酸失去的质子总数等于碱得到的质子总数。写的时候,以 H_2O 和溶液中大量存在组分的原始形式为标准,写出溶液中各组分所有可能存在的形式,然后,将得质子的写在等号的一边,失质子的写在等号的另一边。注意得失质子的个数,应在该形式之前配上相应的系数。

解 H_3PO_4 , 以 H_2O 和 H_3PO_4 为标准

得质子的形式: H_3O^+

失质子的形式: $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$



Na_2S , 以 Na_2S 和 H_2O 为标准

得质子的形式: H_3O^+ , HS^- , H_2S

失质子的形式: OH^-

PBE: $\text{OH}^- = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{S}$

NH_4Ac , 以 NH_4Ac 和 H_2O 为标准

得质子的形式: H_3O^+ , HAc

失质子的形式: OH^- , NH_3

PBE: $\text{OH}^- + \text{NH}_3 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HAc}$

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 H_2O 为标准

得质子的形式: H_3O^+ , H_3PO_4

失质子的形式: OH^- , NH_3 , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}

PBE: $\text{OH}^- + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_3 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_3\text{PO}_4$

【评注】 质子平衡是处理酸碱平衡的有力工具, 掌握它对于理解酸碱平衡, 具有很大的意义。

例 7.4 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下列溶液的 pH 值:

$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$, $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$, $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$

分析 该题是计算各种溶液的 pH 值, 只要分清该物质属于酸碱溶液中的哪一类, 应用相应的公式即可。很明显, HAc , HCOOH 属于一元弱酸, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 属于多元弱酸, Na_2CO_3 属于多元弱碱, NH_4Ac , Na_2HPO_4 属于两性物质。计算时要注意根据不同的条件应用不同的省略公式。

解 (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$

已知 $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, $\frac{c}{K_a} = 5586 > 500$, 而 $K_a c =$

$1.79 \times 10^{-6} > 25 K_w$

故应用最简式(7-10)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.87$$

(2) $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$

已知 $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$, $\frac{c}{K_a} = 56 < 500$, 而 $K_a c > 25 K_w$, 故

应用近似式(7-8)

$$c(\text{H}^+) = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c}}{2} =$$

$$\frac{-1.8 \times 10^{-4} + \sqrt{(1.8 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1.8 \times 10^{-4} \times 0.010}}{2} =$$

$$1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.89$$

(3) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

已知 $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$ 由于 $K_{a1} \gg K_{a2}$, 故

按一元酸处理。 $\frac{c}{K_{a1}} = 1.7 < 500$, 而 $K_{a1} c > 25 K_w$, 故应用近似式(7-8)

$$c(\text{H}^+) = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1} c}}{2} =$$

$$\frac{-5.9 \times 10^{-2} + \sqrt{(5.9 \times 10^{-2})^2 + 4 \times 5.9 \times 10^{-2} \times 0.10}}{2} =$$

$$5.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.30$$

(4) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$

已知 $K_{b1} = 1.8 \times 10^{-4}$, $K_{b2} = 2.3 \times 10^{-8}$ 由于 $K_{b1} \gg K_{b2}$, 故

按一元弱碱处理。 $\frac{c}{K_{b1}} = 560 > 500$, 而 $K_{b1} c > 25 K_w$, 故应用最简

式(7-14)。

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_{b1} \cdot c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-4} \times 0.10} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11.62$$

(5) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$

已知 $K_{\text{NH}_4^+} = 5.6 \times 10^{-10}$, $K_{\text{HAc}} = 1.75 \times 10^{-5}$ 由于 $c > 25 K_{\text{HAc}}$, 而 $K_{\text{NH}_4^+} c > 25 K_w$, 故应用最简式(7-22)

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{\text{HAc}} \cdot K_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 5.6 \times 10^{-10}} = 9.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

(6) $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$

已知 H_3PO_4 的 $K_{a2} = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$ 由于 $c > 25 K_{a2}$, 而 $K_{a3} c < 25 K_w$, 故应用式(7-17)。

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot (K_{a2} \cdot c + K_w)}{c}} = \sqrt{\frac{6.3 \times 10^{-8} \times (4.4 \times 10^{-13} \times 0.033 + 1.0 \times 10^{-14})}{0.033}}$$

$$= 2.2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9.66$$

【评注】 该题是酸碱平衡中比较典型的习题,对于不同的溶液的 pH 值的计算,主要要搞清楚以下几点:一是搞清楚溶液属于哪一类溶液;二是根据浓度及平衡常数应该对计算公式进行那些省略,应用哪个公式;三是计算的是 H^+ 浓度还是 OH^- 浓度。以上几点清楚了,虽然计算公式比较多,溶液 pH 值的计算还是比较简单的。

例 7.5 计算 $10 \text{ ml } 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 与 $10 \text{ ml } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 混合后溶液的 pH 值。

分析 NH_3 溶液和 HCl 溶液混合后会发生中和反应,反应过

剩的 NH_3 与生成的 NH_4Cl 组成缓冲溶液。计算出中和反应后的 NH_3 和 NH_4Cl 的浓度,代入式(7-23) 计算即可。

解

$$c(\text{NH}_3) = \frac{0.30 \times 10 - 0.10 \times 10}{10 + 10} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_4^+) = \frac{0.10 \times 10}{10 + 10} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

将数据代入式(7-23)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)} = \\ &14 - \text{p}K_b - \lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)} = \\ &14 - 4.75 - \lg \frac{0.05}{0.10} = 9.55 \end{aligned}$$

【评注】 该题主要练习缓冲溶液 pH 值的计算。这种类型的题,主要考虑酸和碱反应后的产物是共轭酸碱对,刚好构成缓冲溶液,理解到这一点,只要计算出共轭酸和共轭碱的浓度,就可以直接应用公式(7-23) 进行计算。

例 7.6 欲配制的 $\text{pH} = 5.0$ 缓冲溶液 1 L,应如何配制?

分析 已知缓冲溶液的 $\text{pH} = 5.0$,配制时首先选择共轭酸碱对,共轭酸碱对的 $\text{p}K_a$ 应该尽可能的和要求的 pH 值接近,选好共轭酸碱对以后,利用式(7-23) 计算共轭酸和共轭碱的比例,同时根据所要求的缓冲容量考虑配制缓冲溶液的浓度。

解 查表知, $\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.76$,接近于 $\text{pH} = 5.0$,故选用 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 缓冲对。

假设选用浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 NaAc 溶液来配制,则根据式(7-23)。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})} = \\ &\text{p}K_a - \lg \frac{n(\text{HAc})}{n(\text{NaAc})} \end{aligned}$$

$$5.0 = 4.76 - \lg \frac{0.20 \cdot V(\text{HAc})}{0.20 \cdot V(\text{NaAc})}$$

解之得

$$\frac{V(\text{HAc})}{V(\text{NaAc})} = 0.575$$

又由题意

$$V(\text{HAc}) + V(\text{NaAc}) = 1 \text{ L}$$

$$V(\text{NaAc}) = 635 \text{ mL}$$

故

$$V(\text{HAc}) = 365 \text{ mL}$$

【评注】 这道题一方面是练习如何配制缓冲溶液,另一方面是练习灵活运用缓冲溶液 pH 值的计算公式。做这类习题关键是先选择合适共轭酸碱对,然后再进行共轭酸和共轭碱比例的计算。

例 7.7 在含有浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 NaAc 的 100 ml 混合溶液中,分别加入 2 滴 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液后,混合溶液的 pH 值如何变化?

分析 该题的目的是通过计算验证缓冲溶液的缓冲作用。缓冲溶液的 pH 值计算依式(7-23)计算即可。加入 HCl 和 NaOH 对于缓冲溶液的 pH 值的影响主要是通过加入酸或碱后,改变了缓冲溶液的共轭酸碱对的比例,因此影响缓冲溶液的 pH 值。所以加入 HCl 和 NaOH 后缓冲溶液 pH 值的计算,应先计算出加入酸或碱后,改变后的共轭酸和共轭碱浓度,然后代入缓冲溶液 pH 值计算公式计算。

解 (1) 在未加入酸碱之前

$$c(\text{共轭酸}) = c(\text{HAc}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{共轭碱}) = c(\text{NaAc}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

代入式(7-23)

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

$$4.76 - \lg \frac{0.10}{0.10} = 4.76$$

(2) 在加入 HCl 后,混合液的体积为 100 .1 mL

$$c(\text{HAc}) = \frac{0.10 \times 10}{100.1} \quad 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NaAc}) = \frac{0.10 \times 100}{100.1} \quad 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{1.0 \times 0.10}{100.1} \quad 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

但由 HCl 于的电离产生的 H^+ 能与缓冲溶液 Ac^- 的结合生成 HAc,所以可以认为溶液中 Ac^- 的浓度就减少了 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 HAc 浓度增加了 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c(\text{HAc}) = 0.101 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c(\text{NaAc}) = 0.099 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

代入式(7-23)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})} = \\ &= 4.76 - \lg \frac{0.101}{0.099} = 4.75 \end{aligned}$$

(3) 在加入 NaOH 后,溶液中 HAc 的浓度就减少了 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而的 Ac^- 浓度增加了 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

代入式(7-23)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})} = \\ &= 4.7601 - \lg \frac{0.100 - 0.001}{0.100 + 0.001} = 4.77 \end{aligned}$$

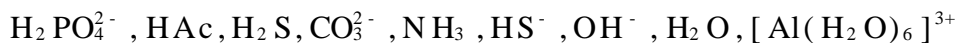
通过计算可以看出,在缓冲溶液中加入 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH, pH 值仅改变 0.01 个单位,说明缓冲溶液具有抵抗作用。

【评注】 这道题一方面是对缓冲溶液概念的理解,另一方面是应用的计算。解此类题,关键是要清楚缓冲溶液的 pH 值主要由共轭酸碱对中弱酸的 $\text{p}K_a$ 决定,但共轭酸碱对中共轭酸和共轭碱的比例可以影响 pH 值。外加酸碱对于缓冲溶液 pH 值的影响主要是通过对共轭酸和共轭碱的比例来影

响的,理解了这一点,那么此类题的计算就比较简单了。

三、习 题

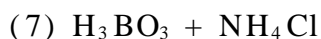
1. 根据酸碱质子理论,指出下列分子或离子中,哪些只是酸?哪些只是碱?哪些既是酸又是碱?



2. 试写出下列分子或离子可能存在的共轭酸或共轭碱。



3. 写出下列化合物水溶液的质子条件式:



4. 计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下列溶液的 pH 值。

丙烯酸钠 ($K_a = 5.6 \times 10^{-5}$), 苯酚 ($K_a = 1.1 \times 10^{-10}$), Na_3PO_4 , NaCN , NH_4F , H_2SO_3 , NaHCO_3

5. 计算 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 150 ml 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 150 ml 混合后溶液的 pH 值。

6. $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的某一元弱酸溶液,在 298 K 时,测定其 pH 值为 5.0,求:(1) 该酸的 K_a 和 α 。(2) 加入一倍水稀释后溶液的 pH 值、 K_a 和 α 。(3) 加入等体积的 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液后的 pH 值。

7. 人体中的二氧化碳经血液流到肺,在血液中它以 H_2CO_3 和 HCO_3^- 这两种形式存在,若血液的 pH 值为 7.4,问二氧化碳以什么形式流入肺中?并求其百分率。

8. 将 40 ml $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液同 50 ml $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水混合,计算溶液的 pH 值。

9. 试问在 10 ml $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液中,需加入多少毫升 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 才能使溶液的 pH 值等于 10。

10. 欲配制 $\text{pH} = 3.5$ 的缓冲溶液,问在下列三种缓冲溶液中选择哪种比较合适?

(1) $\text{HCOOH} - \text{HCOONa}$ 溶液

(2) $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 溶液

(3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液

11. 取 0.10 mol 50 mL 的某一元弱碱溶液与 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液混合, 稀释到 100 mL , 测得此溶液的 $\text{pH} = 9.0$, 求一元弱碱的 K_b 。

12. 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液 H_2S 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液等体积混合, 求混合溶液的 pH 值和 S^{2-} 浓度。

第八章 酸碱滴定

一、内容提要

(一) 本章重点

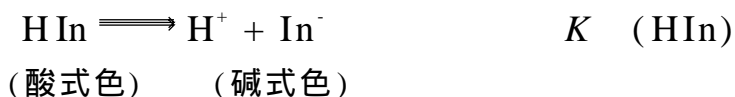
本章的重点是指示剂的变色原理, 滴定曲线的特点、形式、作用以及指示剂选择的原则, 常用的酸碱标准溶液的配制与标定, 酸碱滴定的计算等。

1. 酸碱指示剂

在这一部分, 除了掌握以下主要内容外, 还应该搞清楚指示剂的概念、作用和重要性。

(1) 指示剂变色原理

酸碱指示剂是有机弱酸或两性物质, 在水溶液中存在下列平衡:



酸式(HIn)和碱式(In⁻)的颜色不同, 指示剂水溶液的颜色取决于酸式色和碱式色的比例。

$$\text{pH} = \text{p}K \quad (\text{HIn}) - \lg \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$$

当溶液的 pH 值变化时, $\frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)}$ 的比例发生变化, 故而溶液的颜色产生变化。

当 $\frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)} \geq 10$ 时, 看到的是 HIn 的颜色; 当 $\frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)} \leq 0.1$

时,看到的是 In^- 的颜色;当 $10 > \frac{c(\text{HIn})}{c(\text{In}^-)} > 0.1$ 时,看到的是酸式色和碱式色的混合色。

把 $\text{pH} = \text{p}K(\text{HIn})$, 称为指示剂的理论变色点。

把 $\text{pH} = \text{p}K(\text{HIn}) \pm 1$, 称为指示剂的理论变色范围。

(2) 影响因素

指示剂变色范围的影响因素主要有温度、用量、溶剂、滴定顺序等,这对于更好的应用指示剂进行酸碱滴定具有较大的作用。

2. 滴定曲线与指示剂的选择

(1) 不同滴定形式的滴定曲线

不同的酸碱滴定形式,其滴定曲线的特点、形状见图 8-1。

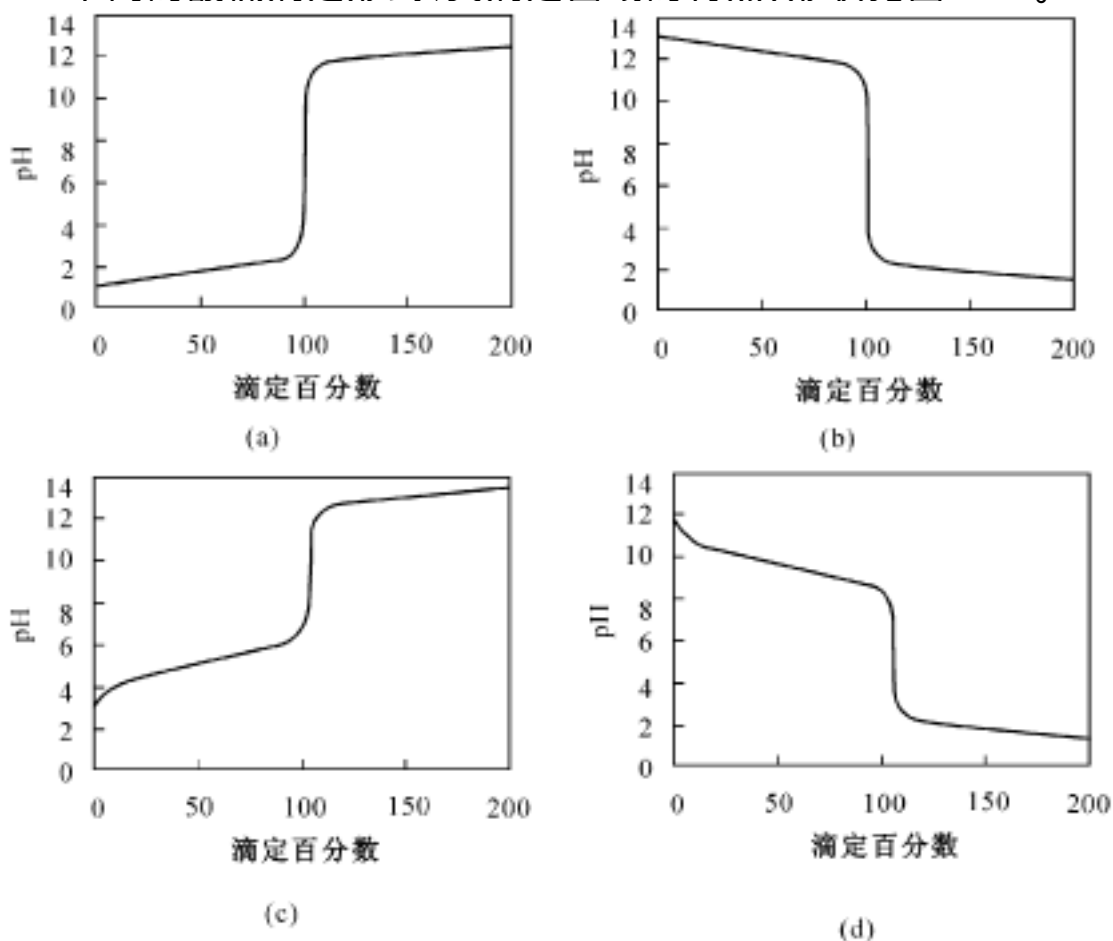


图 8-1 酸碱滴定曲线示意图

- (a) 强碱滴强酸的滴定曲线; (b) 强酸滴强碱的滴定曲线
(c) 强碱滴弱酸的滴定曲线; (d) 强酸滴弱碱的滴定曲线

掌握滴定突跃的概念、作用及其影响因素。滴定突跃是滴定的基础,只有有了突跃,才可以在较小的误差下,以指示剂的变色来指示反应终点,没有突跃,就无法用指示剂来指示反应终点,也就无法滴定。

表 8-1 酸碱滴定

滴定方式	可否滴定判据	终点产物	终点 pH 值
强碱滴强酸		中性盐	7
强酸滴强碱		中性盐	7
强碱滴弱酸	$c \cdot K_a \geq 10^{-8}$	弱碱	$> 7, c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{c}{2} \cdot K_b}$
强酸滴弱碱	$c \cdot K_b \geq 10^{-8}$	弱酸	$< 7, c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c}{2} \cdot K_a}$
强碱滴多元酸 (H_3A^-)	$c_{a1} \cdot K_{a1} \geq 10^{-8}$, 一级可滴 $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$, 一、二级可分步滴	酸式盐 (H_2A)	$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$
	$c_{a2} \cdot K_{a2} \geq 10^{-8}$, 二级可滴 $K_{a2}/K_{a3} \geq 10^4$, 二、三级可分步滴	酸式盐 (HA^{2-})	$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$
	$c_{a3} \cdot K_{a3} \geq 10^{-8}$, 三级可滴	多元碱 (A^{3-})	$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{c}{4} \cdot K_b}$
强酸滴多元碱 (A^{3-})	$c_{b1} \cdot K_{b1} \geq 10^{-8}$, 一级可滴 $K_{b1}/K_{b2} \geq 10^4$, 一、二级可分步滴	酸式盐 (HA^{2-})	$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$
	$c_{b2} \cdot K_{b2} \geq 10^{-8}$, 二级可滴 $K_{b2}/K_{b3} \geq 10^4$, 二、三级可分步滴	酸式盐 (H_2A^-)	$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$
	$c_{b3} \cdot K_{b3} \geq 10^{-8}$, 三级可滴	多元酸 (H_3A)	$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c}{4} \cdot K_a}$

对于强碱滴弱酸或强酸滴弱碱,主要考虑弱酸或弱碱是否可以被准确滴定的问题;对于强碱滴多元酸或强酸滴多元碱,除了要考虑各级的酸电离出来的 H^+ 或碱电离出来的 OH^- 是否可以被准确滴定的问题之外,还要考虑相邻两级电离是否可以分步滴定的问题。在表 8-1 中,对上述各种酸碱滴定形式的可否滴定判据、终点产物、终点 pH 值的计算进行了总结。

(2) 指示剂的选择

指示剂在酸碱滴定中用来指示滴定反应终点,只有指示剂准确的在滴定终点变色,才能准确进行滴定。在酸碱滴定中,指示剂的选择原则是:

(1) 如果已知滴定的 pH 值的突跃范围,那么所选择的指示剂的变色范围应该完全落入滴定突跃范围之内。

(2) 如果不知道滴定的 pH 值的突跃范围,但可以估算出终点的 pH 值,那么以终点的 pH 值落入指示剂的变色范围为准,终点的 pH 值与指示剂的理论变色点越接近越好。

3. 酸碱标准溶液的配制与标定

酸碱滴定中常用的酸标准溶液是 HCl 溶液,它采用间接法配制,浓度一般是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,常用来标定 HCl 标准溶液的基准物质是无水 Na_2CO_3 和硼砂。滴定发生的反应和反应的基本单元分别是



基本单元为

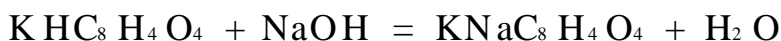
$$n(\text{HCl}) = n\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right]$$



基本单元为

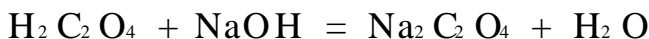
$$n(\text{HCl}) = n\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7\right]$$

酸碱滴定中常用的碱标准溶液是 NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液, 它们均采用间接法配制, 浓度一般是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 常用来标定 NaOH 标准溶液的基准物质是邻苯二甲酸氢钾和草酸。滴定发生的反应和反应的基本单元分别是



基本单元是

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)$$



基本单元是

$$n(\text{NaOH}) = n\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right]$$

4. 酸碱滴定的计算

(1) 应用等物质质量规则进行滴定分析的计算

具体内容及常用计算公式可以参见第六章容量分析计算部分。

(2) 常见的滴定反应的计算

铵盐中氮的测定

a. 蒸馏法 将含有 NH_4^+ 的试样制成溶液置于蒸馏瓶中, 加过量的浓 NaOH 共同煮沸, 使 NH_4^+ 转变为 NH_3 逸出。

返滴定: 采用过量的、一定量的 HCl 标准溶液吸收 NH_3 , 再以 NaOH 标准溶液返滴定剩余的 HCl , 终点产物为 NH_4^+ , $\text{pH} \approx 5$, 用甲基红作指示剂。

等物质质量关系为

$$n(\text{N}) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})$$

$$\text{N}\% = \frac{[c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot M(\text{N})}{m_s} \times 100$$

置换滴定: 采用过量的 H_3BO_3 标准溶液吸收 NH_3 , 再以 HCl 标准溶液滴定反应产生的 H_2BO_3^- , 终点产物为 NH_4^+ 和 H_2BO_3^- ,

pH 5, 用甲基红作指示剂。

等物质质量关系为

$$n(\text{N}) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_2\text{BO}_3^-) = n(\text{HCl})$$

$$\text{N}\% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{N})}{m_s} \times 100$$

b. 甲醛法 NH_4^+ 与 HCHO 反应生成质子化的六次甲基四胺和 H^+ ,



以 NaOH 标准溶液滴定反应产生的 NH_4^+ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$, 终点时生成 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, pH 8.9, 选用酚酞为指示剂。

等物质质量关系

$$n(\text{N}) = n(\text{NH}_4^+) + n(\text{H}^+) = n((\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+) = n(\text{NaOH})$$

$$\text{N}\% = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N})}{m_s} \times 100$$

(3) 双指示剂法的应用

酸碱滴定中的双指示剂法是指应用两种指示剂, 应用一种标准溶液进行连续滴定的滴定分析方法, 该方法常常应用于混合物样品的酸碱滴定, 它可以判别混合物的组成并计算各自的含量。具体见例 8.8。

(二) 本章难点

(1) 酸碱指示剂如何指示反应终点以及与滴定曲线中滴定突跃的关系的理解。酸碱指示剂的酸式色和碱式色颜色不同, 其理论变色范围 $\text{pH} = \text{p}K(\text{HIn}) \pm 1$, 当溶液的 pH 值由 $\text{pH} = \text{p}K(\text{HIn}) + 1$ 变到 $\text{pH} = \text{p}K(\text{HIn}) - 1$ 时, 指示剂的颜色就由碱式色完全变为酸式色。在滴定过程中, 从滴定曲线上可以看出, 在滴定终点时, 有 pH 突跃存在, 在突跃范围内, pH 值变化较大, 但终点的误差很小, 若指示剂的变色范围完全落入突跃范围之内, 此

时,用指示剂颜色变化指示反应终点的误差就很小,就可以准确滴定。如以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, 突跃范围为 $4.3 \sim 9.7$, 而滴定误差仅为 $-0.1\% \sim +0.1\%$, 酚酞的变色范围为 $8.0 \sim 9.6$, 可以看出,即使当酚酞完全由无色(酸式色)变为红色(碱式色),所引起的误差小于 0.1% ,更何况在实际滴定时,并不要求滴到完全由酸式色完全变为碱式色,仅要求滴到可以看到明显颜色改变即可,这时的滴定误差更小。从这里也就理解了滴定反应必须要有突跃的意义,同样也就理解了指示剂选择的原则。

(2) 强酸滴定弱碱、强碱滴定弱酸的判定、终点的产物、终点 pH 值的计算以及指示剂的选择;强酸滴定多元碱、强碱滴定多元酸可否滴定、可否分步滴定的判定、各级滴定终点的产物、终点 pH 值的计算以及指示剂的选择。

(3) 双指示剂法的应用。

二、典型题解析

例 8.1 下列滴定能否进行?如能,计算等量点的 pH 值,并指出应选用什么指示剂?

$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$

$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$

分析 该题属于强酸滴弱碱或强碱滴弱酸一类的题目。

对于强碱滴弱酸, NaOH 滴定 HCOOH , 可否滴定的判据是 $c \cdot K_a > 10^{-8}$, 终点产物是 HCOO^- , 等量点的 pH 值就是 HCOO^- 溶液的 pH 值, 计算公式为 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{c}{2} \cdot K_b}$ 。

对于强酸滴弱碱, HCl 滴定 NaAc , 可否滴定的判据是 $c \cdot K_b > 10^{-8}$, 若可以滴定, 终点产物是 HAc , 等量点的 pH 值是

HAc 溶液的 pH 值, 计算公式为 $c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c}{2} \cdot K_a}$ 。

虽然无法知道滴定的突跃范围, 但可以计算出终点的 pH 值, 故指示剂的选取以终点的 pH 值落入指示剂的变色范围为准。

解 (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 已知

$$K_a (\text{HCOOH}) = 1.77 \times 10^{-4}$$

$$K_b (\text{HCOO}^-) = \frac{K_w}{K_a (\text{HCOOH})} = 5.65 \times 10^{-11}$$

由于 $c \cdot K_a = c \cdot K_a (\text{HCOOH}) = 0.10 \times 1.77 \times 10^{-4} = 1.77 \times 10^{-5} > 10^{-8}$, 故可以滴定。

终点产物是 HCOO^- ,

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^+) &= \sqrt{\frac{c}{2} \cdot K_b (\text{HCOO}^-)} = \\ &= \sqrt{\frac{0.10}{2} \times 5.65 \times 10^{-11}} = \\ &= 1.65 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = 5.78$$

终点时,

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.78 = 8.22$$

应选用的指示剂为百里酚蓝、酚酞。

(2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 已知

$$K_a (\text{HAc}) = 1.79 \times 10^{-5}$$

$$K_b (\text{Ac}^-) = \frac{K_w}{K_a (\text{HAc})} = 5.59 \times 10^{-10}$$

由于 $c \cdot K_b = c \cdot K_b (\text{Ac}^-) = 0.10 \times 5.59 \times 10^{-10} = 5.59 \times 10^{-11} < 10^{-8}$, 故不可以滴定。

【评注】该题是酸碱滴定中的一种典型题型,强酸滴弱碱或强碱滴弱酸型,该类题主要考察对于强酸滴弱碱或强碱滴弱酸的过程是否清楚。解这一类习题,可以采用以下四步,对于搞清此类滴定过程十分有帮助。

第一步:搞清滴定类型,搞清是强酸滴弱碱还是强碱滴弱酸;

第二步:判定可否滴定,若是强碱滴弱酸,被滴物是弱酸,故采用 $c \cdot K_a \geq 10^{-8}$,若是强酸滴弱碱,被滴物是弱碱,就采用 $c \cdot K_b \geq 10^{-8}$;

第三步:如果可以滴定,计算终点 pH 值。关键在于搞清终点的产物,知道终点的产物和浓度,也就可以计算终点 pH 值。如若是强碱滴弱酸,被滴物是弱酸,滴定到终点,终点产物就是弱酸的共轭碱,故终点 pH 值的计算采用

弱碱溶液的 pH 值计算公式 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{c}{2} \cdot K_b}$;如果是强酸滴弱碱,就采用 $c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c}{2} \cdot K_b}$;

第四步:终点 pH 值已知,就可以根据以终点的 pH 值落入指示剂的变色范围为准的指示剂的选取原则选择指示剂。

例 8.2 试问下列多元酸碱 ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 是否可以用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ (HCl) 滴定?有几个 pH 值突跃?等量点的 pH 值是多少?选什么指示剂?

(1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; (2) Na_2CO_3

分析 该题是强酸滴定多元碱或强碱滴定多元酸的类型。这类题不但要考虑可否滴定的问题,还要考虑多元酸碱各级电离可否分步滴定的问题。

对于 NaOH 滴定多元酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,若 $c_{a1} \cdot K_{a1} \geq 10^{-8}$,说明一级电离 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$ 产生的 H^+ 可以被准确滴定,有一个 pH 突跃;若 $c_{a2} \cdot K_{a2} \geq 10^{-8}$,说明二级电离 $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$ 产生的 H^+ 可以被准确滴定,也有一个 pH 突跃。

若 $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4$,说明 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 一级电离和二级电离被滴定产生的两个 pH 突跃可以被分开,即可以分步滴定,否则,就不可以分

步滴定。

对于 HCl 滴定多元碱 Na_2CO_3 , 可以类似上面分析。

解 (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

已知 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$

$c_{a1} K_{a1} = 5.9 \times 10^{-3} > 10^{-8}$, 一级电离可滴, 有 pH 突跃。

$c_{a2} K_{a2} = 0.05 \times 6.4 \times 10^{-5} = 3.2 \times 10^{-6} > 10^{-8}$, 二级电离可滴, 有 pH 突跃。

$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 9.2 \times 10^2 < 10^4$, 两个 pH 突跃不能被分开, 即不可以

分步滴定。

故用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 不能分步滴定, 只能一次将二级电离全部滴定, 即一次由 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 滴到 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 。

终点的产物是 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 其

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.4 \times 10^{-5}} = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_{b1} \cdot \frac{c}{3}} = \sqrt{1.6 \times 10^{-10} \times \frac{0.10}{3}} = 2.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.64 = 8.36$$

应选用百里酚蓝、酚酞为指示剂。

(2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$

已知的 Na_2CO_3 的

$$K_{b1} = 1.8 \times 10^{-4}, \quad K_{b2} = 2.3 \times 10^{-8}$$

$c_{b1} K_{b1} = 1.8 \times 10^{-5} > 10^{-8}$, 一级电离可滴, 有 pH 突跃。

$c_{b2} K_{b2} = 0.05 \times 2.3 \times 10^{-8} = 1.2 \times 10^{-9} < 10^{-8}$, 二级电离滴定突跃不大, 勉强可滴。

$\frac{K_{b1}}{K_{b2}} = 6.4 \times 10^3 < 10^4$, 两个 pH 突跃可以被勉强分开, 即可

以分步滴定。

第一步滴定, $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$, 终点产物是 HCO_3^-

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{4.3 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} = 4.9 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8.31$$

选用百里酚蓝、酚酞为指示剂。

第二步滴定, $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, 终点产物是 CO_2 饱和水溶液, 室温下浓度约为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c \cdot K_{a1}} = \sqrt{0.04 \times 4.3 \times 10^{-7}} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.89$$

选用甲基橙、溴甲酚绿为指示剂。

【评注】 进行多元酸碱的滴定计算, 主要在多元酸碱逐步电离上思路要清楚。计算时, 一定要把以下几个问题搞清楚, 每一步能不能滴定, 能不能分步滴定, 每步滴定产物是什么, pH 值如何计算。搞清楚这几个问题进行此类计算时就不会存在太大的问题。在这里计算 pH 值时还要注意, 多元弱酸(碱)和滴定中间产物(酸式盐)的 pH 值计算公式是不一样的。

例 8.3 设计测定下列混合物的分析方案

HCl 和 NH_4Cl

分析 该题的目的是设计测定混合物的分析方案, 即用酸碱滴定法测定 HCl 和 NH_4Cl 混合物中 HCl 和 NH_4Cl 的含量。

(1) 先逐个分析一下如何测定两个被测物

HCl , 很明显, 用 NaOH 直接滴定, 终点产物 NaCl , $\text{pH} = 7$,

NH_4Cl , 属于质子酸, 是弱酸, 若用 NaOH 直接滴定, $cK_a =$

$$0.10 \times \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-11} < 10^{-8}, \text{不可滴。因此对于铵离子的}$$

测定只能采用间接法, 如前述的蒸馏法或甲醛法。

(2) 再来分析一下测定时的相互干扰问题

如果用 NaOH 直接滴定混合物,可以测定 HCl, NH_4Cl 不干扰,终点产物是 NH_4Cl 溶液

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{cK_a} = \sqrt{5.6 \times 10^{-11}} = 7.48 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.1$$

如果采用蒸馏法或甲醛法测定 NH_4Cl , 很明显, 要先中和掉共存的 HCl。

综合以上分析, 可以看出, 我们可以采用先用 NaOH 直接滴定 HCl, 再用蒸馏法或甲醛法测定 NH_4Cl 。

解 (1) 先移取一定体积的混合物样品溶液于锥形瓶中, 以甲基红为指示剂, 用 NaOH 直接滴定至终点, 耗用 NaOH 体积为 V_1 。

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH})}{V_x}$$

(2) 在中和后的样品溶液中, 再加入 HCHO, 以酚酞为指示剂, 以 NaOH 标准溶液滴定, 耗用 NaOH 体积为 V_2 。

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH})}{V_x}$$

【评注】 该题多方面的考察了学生对于酸碱滴定方法的理解, 对于这种问题, 首先考虑混合样品中各组分如何测定; 其次, 在确定了各组分的分析方案后, 再考虑在进行各组分测定时共存物的干扰问题。要特别注意在计算终点 pH 值时共存物的影响, 因为它直接影响到指示剂的选取, 也就直接影响到测定的准确性。综合考虑以上因素, 确定总的试验方案。

例 8-4 0.5722 g 硼砂溶于水后, 用 25.30 mL HCl 滴定到甲基红终点, 计算 HCl 的浓度。欲使浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问需将此酸 1000 mL 稀释到多少毫升?

分析 该题是以硼砂标定 HCl。根据标准物质的配制与标定一节可知



基本单元为

$$n(\text{HCl}) = n\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right]$$

直接列式计算即可。

标准溶液的稀释依据稀释前后标准物质的基本单元的物质的量不变的原则计算。

解 (1) 标定

$$\text{已知 } n(\text{HCl}) = n\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right], \quad M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right] \cdot V(\text{HCl})} = \frac{0.5722}{\frac{381.42}{2} \times 25.30 \times 10^{-3}} = 0.1186 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 稀释

$$\text{已知 } n(\text{HCl})_{\text{稀释前}} = n(\text{HCl})_{\text{稀释后}}$$

$$V(\text{HCl})_{\text{稀释后}} = \frac{c(\text{HCl})_{\text{稀释前}} \cdot V(\text{HCl})_{\text{稀释前}}}{c(\text{HCl})_{\text{稀释后}}} = \frac{0.1186 \times 1000}{0.1000} = 1186 \text{ mL}$$

【评注】 该题属于基本功练习,只要掌握了酸碱标准溶液标定的内容及计算以及标准溶液的稀释的计算即可。

例 8.5 蛋白质试样 0.2318 g 经消解后加浓碱蒸馏,用 4% 的 H_3BO_3 吸收蒸馏出的 NH_3 ,用 21.60 mL HCl 滴定到终点。已知 1.000 mL 能与 0.02284 g 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 反应。计算试样中 N%。

分析 该题属于试样含氮量测定一类的题型,看题意是属于以 H_3BO_3 吸收的蒸馏法,反应及测定原理在本章常见滴定反应一节中已有介绍,在此不再重复。从题目给出的条件看, HCl 标准溶

液的浓度未直接给出,而是给出了标定 HCl 溶液的数据,因此在进行试样含氮量测定计算之前,应先计算 HCl 标准溶液的浓度。以硼砂标定 HCl 溶液的原理见标准溶液的配制与标定一节。

解 (1) 计算 HCl 标准溶液的浓度

已知等物质质量关系为

$$n(\text{HCl}) = n\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right]$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{m}{M\left[\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right] \cdot V(\text{HCl})} =$$

$$\frac{0.02284}{\frac{381.42}{2} \times 1.000 \times 10^{-3}} = 0.1198 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 计算样品的含氮量

已知等物质质量关系为

$$n(\text{N}) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_2\text{BO}_3^-) = n(\text{HCl})$$

$$\text{N}\% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{N})}{m_s} \times 100 =$$

$$\frac{0.1198 \times 21.60 \times 10^{-3} \times 14.01}{0.2318} \times 100 = 15.64$$

【评注】 该题是一道先标定标准溶液的浓度,再以标准溶液测定样品中含氮量的混合练习题,测定含氮量一步是以硼酸吸收的置换滴定法,摆清整个的过程和顺序,再搞清楚两步中各种的等物质质量关系,就可以直接写出相应的计算公式进行计算。该题是一道酸碱滴定计算中,练习基本功的典型习题。

例 8.6 酒石酸氢钾 ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_8$) 试样 2.527 g 加入 25.87 mL NaOH 与其作用。过量的 NaOH 用 H_2SO_4 10.27 mL 回滴。已知 1.000 mL H_2SO_4 相当于 1.120 mL 的 NaOH, $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaCO}_3} = 0.02940 \text{ g/mL}$ 。求酒石酸氢钾的百分含量。

分析 该题同样是一道先标定标准溶液,再测定样品的

习题。

(1) 在样品测定一步, 很明显, 这时一种返滴定的测定。等物质量关系有 $n(\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_8) = n(\text{NaOH}) - n\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right]$;

(2) 标准溶液的标定, 可以看出, 是先以 CaCO_3 标定 H_2SO_4 , 等物质量关系有 $n\left[\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right] = n\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right]$; 再 H_2SO_4 标定 NaOH , 等物质量关系有 $n\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right] = n(\text{NaOH})$ 。

解 (1) 标准溶液的标定

$$\begin{aligned} c\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right] &= \frac{T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaCO}_3}}{M\left[\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right]} = \\ &= \frac{0.02940}{\frac{100.09}{2} \times 10^{-3}} = 0.5874 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c(\text{NaOH}) &= \frac{c\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right] \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{NaOH})} = \\ &= \frac{0.5874 \times 1.000}{1.120} = 0.5245 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 样品含量的测定

等物质量关系有

$$\begin{aligned} n(\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_8) &= n(\text{NaOH}) - n\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right] \\ \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_8 \% &= \left\{ [c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - \right. \\ &\quad \left. c\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right] \cdot V\left[\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right]] \cdot \right. \\ &\quad \left. M(\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_8) \right\} / G \times 100 = \\ &= \{ [0.5245 \times 25.87 - 0.5874 \times 10.27] \times 10^{-3} \times \\ &\quad 220.18 \} / 2.527 \times 100 = 65.66 \end{aligned}$$

【评注】 该题也是一道较好的基本功练习题,它包含了滴定度与物质的量浓度的相互计算,标定的计算,返滴定的计算的内容。解这道题,在摆清过程和顺序的前提下,一定要把各过程的等物质量关系搞清楚,这是计算中的重点。

例 8.7 浓 H_3PO_4 2.000 g, 配成 250.0 mL 溶液, 取 25.00 mL 试液用 $0.09460 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 21.30 mL 滴定到甲基红终点。计算其含量, 分别以 $\text{H}_3\text{PO}_4\%$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 表示。

分析 该题是以 NaOH 滴定 H_3PO_4 溶液, 测定 H_3PO_4 的含量。由于 H_3PO_4 是三元酸, 所以主要问题是搞清滴定到甲基红终点时, H_3PO_4 被滴定到哪一步, 甲基红终点的产物是什么。先来分析一下滴定过程。

已知 H_3PO_4 的各级电离常数为

$$K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3}, K_{a2} = 6.23 \times 10^{-8}, K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$$

假设 H_3PO_4 的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c_{a1} K_{a1} = 7.52 \times 10^{-4} > 10^{-8} \text{ 一级电离可滴, 有 pH 突跃}$$

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 1.2 \times 10^5 > 10^4 \text{ 可以分步滴定。}$$

终点产物是 H_2PO_4^- , 终点的 pH 值为

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \\ &= \sqrt{7.52 \times 10^{-3} \times 6.23 \times 10^{-8}} = \\ &= 2.16 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

可以选用甲基红或溴甲酚绿作指示剂。

从以上分析可以看出, 滴定到甲基红终点, H_3PO_4 被滴定到 H_2PO_4^- , 故可以确定滴定反应的等物质量关系

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n\left[\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5\right]$$

解 已知 $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 97.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{P}_2\text{O}_5) =$

141.91 g · mol⁻¹

等物质质量关系为

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{\frac{G}{250.0} \times 25.00} \times 100 =$$

$$\frac{0.09460 \times 21.30 \times 10^{-3} \times 97.99}{\frac{2.000}{250.0} \times 25.00} \times 100 =$$

98.72

$$\text{P}_2\text{O}_5 \% = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M\left[\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5\right]}{\frac{G}{250.0} \times 25.00} \times 100 =$$

$$\frac{0.09460 \times 21.30 \times 10^{-3} \times \frac{141.91}{2}}{\frac{2.000}{250.0} \times 25.00} \times 100 =$$

71.49

【评注】 该题主要练习了两方面的内容：一是强碱滴定多元酸时，判断滴定的步骤和某一指示剂滴定终点的产物。只有确定了滴定终点的产物，才能确定标准物质与待测物质之间的等物质质量关系，才能计算；二是练习了以不同的形式表示待测物质的含量，这里要注意，计算以不同的形式表示同一种待测物质时与标准物质的等物质质量关系。

例 8.8 今有三种试样，可能含有 NaOH，Na₂CO₃，NaHCO₃ 或它们的混合物，根据下列测定数据，判断三种试样的成分，并计算各组分的百分含量。三种试样均称重 0.5000 g，用 0.1250 mol · L⁻¹ HCl 滴定。

试样：用酚酞为指示剂用去了 24.32 mL HCl，再加甲基橙继续用 HCl 滴定又用去了 10.00 mL。

试样：加酚酞为指示剂无颜色，再加甲基橙用去 38.47 mL

HCl 滴定到终点。

试样 : 用酚酞为指示剂用去了 12.00 mL HCl, 再加甲基橙, 又用去 HCl 20.00 mL。

分析 该题属于双指示剂法应用题。首先分析一下各个组分的滴定过程。

NaOH, 用 HCl 滴定, 终点产物是 NaCl, $\text{pH} = 7$, 可选酚酞为指示剂。

Na_2CO_3 , 用 HCl 滴定, 有两步滴定:

第一步, Na_2CO_3 被滴定到 NaHCO_3 , 终点产物是 NaHCO_3 , $\text{pH} = 8.31$, 可选酚酞为指示剂。

第二步, NaHCO_3 被滴定到 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 终点产物是 CO_2 和 H_2O , $\text{pH} = 3.89$, 可选甲基橙为指示剂。

先以酚酞为指示剂, 用 HCl 滴定到终点, 消耗的 HCl 的体积为 V_1 , 然后, 再加入甲基橙为指示剂, 用 HCl 滴定到终点, 又消耗的 HCl 的体积为 V_2 , 则滴定的过程如图 8-2。

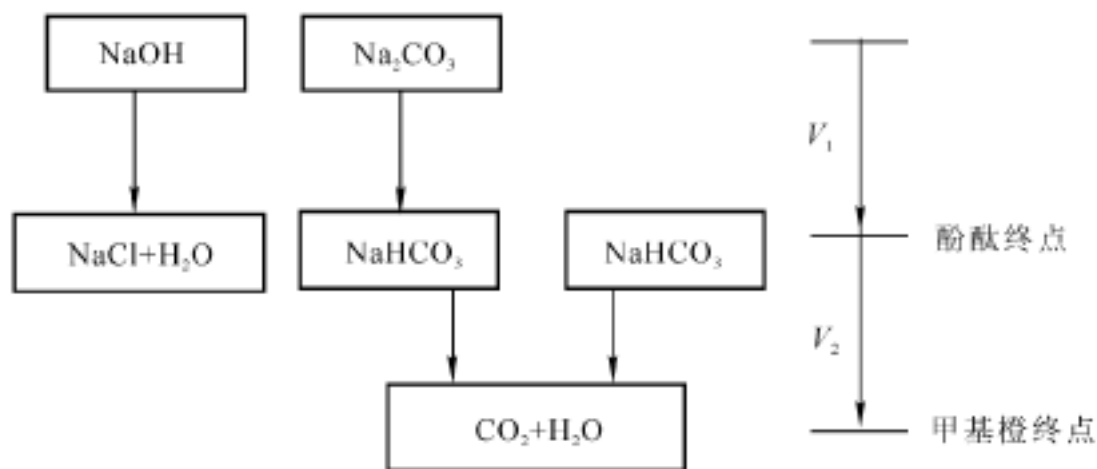


图 8-2 双指示剂法测定混合碱示意图

可见, 滴定到酚酞终点, 只有 NaOH 和 Na_2CO_3 被滴定, 再滴定到甲基橙终点, 只有 NaHCO_3 被滴定。

由于 NaOH 和 NaHCO₃ 不能共存,故由题意,

试样 $V_1 > V_2 > 0$, 存在 NaOH 和 Na₂CO₃。

试样 $V_1 = 0, V_2 > 0$, 存在 NaHCO₃。

试样 $0 < V_1 < V_2$, 存在 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃。

解 试样 $V_1 > V_2 > 0$, 存在 NaOH 和 Na₂CO₃
等物质质量关系

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})_{V_1} - n(\text{HCl})_{V_2}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})_{V_2}$$

$$\text{NaOH \%} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})] \cdot M(\text{NaOH})}{G} \times 100 =$$

$$\frac{0.1250 \times (24.32 - 10.00) \times 10^{-3} \times 40.00}{0.5000} \times 100 =$$

14.32

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{G} \times 100 =$$

$$\frac{0.1250 \times 10.00 \times 10^{-3} \times 105.99}{0.5000} \times 100 =$$

26.50

试样 $V_1 = 0, V_2 > 0$, 存在 NaHCO₃。

等物质质量关系

$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl})_{V_2}$$

$$\text{NaHCO}_3 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{G} \times 100 =$$

$$\frac{0.1250 \times 38.47 \times 10^{-3} \times 84.00}{0.5000} \times 100 =$$

80.79

试样 $0 < V_1 < V_2$, 存在 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃。

等物质质量关系

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})_{V_1}$$

$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl})_{V_2} - n(\text{HCl})_{V_1}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{G} \times 100 =$$

$$\frac{0.1250 \times 12.00 \times 10^{-3} \times 105.99}{0.5000} \times 100 =$$

$$31.80$$

$$\text{NaHCO}_3 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})] \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{G} \times 100 =$$

$$\frac{0.1250 \times (20.00 - 12.00) \times 10^{-3} \times 84.00}{0.5000} \times 100 =$$

$$16.80$$

【评注】 该题看起来十分复杂,无从下手,但仔细分析找到规律后,题目就迎刃而解。解这种题目,关键是搞清楚滴定过程中的变化,搞清楚在各个指示剂终点的产物,搞清楚标准溶液消耗的体积与被测各组分之间的关系,同时还要搞清在各个体积时标准物质与待测组分之间的等物质量关系,只有在此基础上,才能正确的解得习题。

三、习 题

1. 判断下列滴定能否进行。如能,计算等量点的 pH 值,并指出应选用什么指示剂。

(1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$

(2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$

(3) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$

(4) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$

(5) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(6) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲胺

(7) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三乙醇胺

2. 试问下列多元酸碱 ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 是否可以用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}(\text{HCl})$ 滴定,有几个 pH 值突跃? 等量点的 pH 值是多少? 选什么指

示剂？

H_3AsO_4 Na_3PO_4 苹果酸 酒石酸 焦磷酸

3. 欲标定 NaOH 标准溶液, 现称取邻苯二甲酸氢钾 8.517 g, 定容于 500.0 mL 容量瓶中, 移取 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 以待标定 NaOH 滴定, 耗用 NaOH 21.30 mL, 试计算 $c(\text{NaOH})$ 的值？

4. 标定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液, 欲使标定消耗的 H_2SO_4 的体积为 20 ~ 30 mL 范围内, 问需称取基准无水 Na_2CO_3 范围是多少？

5. 设计测定下列混合物的分析方案

(1) H_3PO_4 和 H_2SO_4

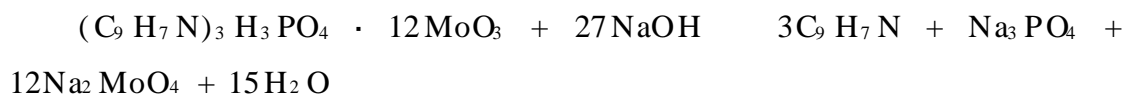
(2) NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

6. 有一 Na_2HPO_4 和 Na_3PO_4 含量大致相近的固体试样。设计一个直接应用酸碱滴定法测定它们含量的试验方案。方案要求包括: (1) 称样量的计算; (2) 标准溶液; (3) 等量点和指示剂; (4) 所测成分百分含量计算式。

7. 有四种溶液试样, 可能是 H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 或它们的混合溶液。说明如何鉴别它们, 并分别测定它们的含量。

8. 分析某品种豆类中的含氮量, 称取样品 0.8880 g, 以浓 H_2SO_4 消解蛋白质分解成铵盐, 加过量的浓 NaOH 煮沸, 使 NH_4^+ 转变为 NH_3 逸出。用 $0.2133 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 标准溶液 20.00 mL 吸收 NH_3 , 再以 $0.1962 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 标准溶液返滴定剩余的 HCl , 耗用 5.50 mL, 求试样 N%。

9. 1.00 g 过磷酸钙试样溶解后, 在 250 mL 容量瓶中定容, 取试样 25.00 mL 将磷沉淀为磷钼喹啉, 沉淀用 35.0 mL $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶解, 反应为



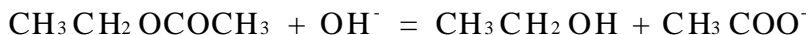
剩余的 NaOH 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 20.0 mL 回滴到生成 NaH_2PO_4 终点, 计算试样中的有效磷含量, 以 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 表示。

10. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合试样 0.600 g, 用甲基橙指示剂, 需用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 14.00 mL 滴定到终点。同样重量的试样用酚酞时, 需用 5.00 mL $0.120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定到终点, 计算各组百分含量。

11. 纯 CaCO_3 0.500 0 g, 溶于 50.00 mL HCl 中, 剩余的酸用 NaOH 回滴用去 6.20 mL, 已知 1.000 mL NaOH 相当于 1.010 mL HCl , 求两溶液的浓度?

12. 用 HCl 标准溶液滴定含有 8.00% 碳酸钠的 NaOH , 如果用甲基橙做指示剂, 可以用去 24.50 mL HCl 溶液, 若用酚酞作指示剂, 问要用去 HCl 标准溶液多少毫升?

13. 用移液管吸取 100 mL 乙酸乙酯放入盛有 50.00 mL $0.2387 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液的回流瓶中, 加热回流 30 min 使乙酸乙酯水解



剩余的 KOH 用 $0.3172 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定, 用去 32.75 mL, 计算乙酸乙酯的百分含量。说明滴定选用什么指示剂。为什么?

第九章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

一、内容提要

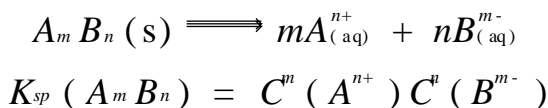
(一) 本章重点

沉淀溶解平衡的重点是溶度积常数与溶度积规则。首先必须牢记,与溶度积常数对应的反应方程的方向为沉淀溶解的方向,而不是沉淀生成的方向。其次是根据化学平衡原理在沉淀反应中的应用即溶度积规则处理沉淀溶解反应的平衡移动问题。本章中与平衡移动有关的问题主要是沉淀的生成、分步沉淀、沉淀的溶解和沉淀的转化。

沉淀测定法的重点是莫尔法和佛尔哈德法。

1. 溶度积常数与溶度积规则

沉淀溶解平衡的平衡常数称为溶度积常数,简称溶度积,记作 K_{sp} 。如



溶度积常数具有平衡常数的所有性质。把用平衡常数 K 与反应商 Q_c 的大小关系判断平衡移动方向的方法用于沉淀溶解平衡问题,就称为溶度积规则,此时反应商为离子浓度积。

溶度积规则表明:

a. 当 $Q_c < K_{sp}$ 时,为不饱和溶液,此时无沉淀析出或原有沉淀继续溶解。

b. 当 $Q_c = K_{sp}$ 时, 为饱和溶液, 沉淀的生成与溶解达到平衡状态。

c. 当 $Q_c > K_{sp}$ 时, 为过饱和溶液, 有沉淀析出, 直至溶液达到饱和为止。

2. 沉淀的生成与分步沉淀

根据溶度积规则, 如果要将某种离子从溶液中沉淀出来, 必须加入某种沉淀剂使 $Q_c > K_{sp}$, 使反应向生成沉淀的方向移动。

当溶液中的多种离子都能和加入的沉淀作用生成难溶沉淀物时, 分步沉淀的顺序是: 被沉淀离子浓度相同且沉淀类型相同时, 溶度积小的先沉淀, 溶度积大的后沉淀; 被沉淀离子浓度相同但沉淀类型不同时, 溶解度小的先沉淀, 溶解度大的后沉淀; 离子浓度及沉淀类型均不相同, 离子积较早达到其溶度积的最先沉淀。

3. 沉淀的溶解与转化

利用化学反应降低溶液中某沉淀物的同离子时, 由于 $Q_c < K_{sp}$ 而使沉淀物不断溶解。若某沉淀溶解的同时又生成更难溶的另一沉淀物, 则称该反应过程为沉淀的转化。酸碱反应、氧化还原反应、配位反应和转化为新沉淀的反应都可用于沉淀的溶解反应。

4. 沉淀滴定法

最常用的沉淀滴定法为银量法。银量法因指示终点的方法不同, 又分为莫尔法、佛尔哈德法等。

(1) 莫尔法

莫尔法是以 K_2CrO_4 溶液为指示剂, 以 $AgNO_3$ 溶液为标准溶液, 终点时出现砖红色 Ag_2CrO_4 溶胶。莫尔法适用于直接滴定 Cl^- , Br^- , CN^- 等离子, 不适用于 I^- 和 SCN^- 离子的滴定。

莫尔法的滴定反应不能在氨性溶液中进行, 要求溶液的 pH 值为 6.5 ~ 10.5。凡是能与 Ag^+ 生成沉淀的阴离子, 如 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , S^{2-} 等, 以及能与 CrO_4^{2-} 生成沉淀的阳离子, 如 Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} 等有色离子, 还有在中性或弱碱性溶液中易发生水解的离子, 如 Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} 等在滴定时都不应存在, 否则干

扰测定。滴定时应强烈摇动试液,减少吸附现象,避免终点提早到达。

(2) 佛尔哈德法

佛尔哈德法是以铁铵矾($\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)或硝酸铁溶液为指示剂,以 NH_4SCN 溶液为标准溶液,终点时溶液呈红色 FeSCN^{2+} 配合物。佛尔哈德法可以直接滴定 Ag^+ ,返滴定酸性试样中的 Cl^- , Br^- , I^- 及 SCN^- 。

佛尔哈德法必须在酸性溶液($c(\text{H}^+) = 0.1 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中进行,避免高温,并应预先排除强氧化剂、铜盐、汞盐以及低价氮氧化物的干扰。

(二) 本章难点

本章难点主要是溶度积与溶解度的关系及其应用。为此,必须理解且掌握以下内容:

(1) 难溶电解质的溶解度与物质的量浓度具有相同的单位($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

(2) 难溶电解质溶解后各种离子的浓度(c_i)与难溶电解质的溶解度(s)成倍数关系($c_i = n_i s$)

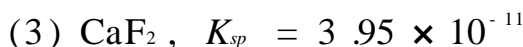
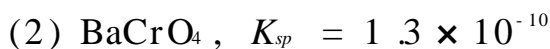
(3) 由于同离子效应或其他化学反应的存在,沉淀在纯水中中和在其他溶液中的溶解度不同

(4) 不同类型沉淀的溶度积与其溶解度具有不同的量化关系

(5) 沉淀完全的标准是被沉淀离子的浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,据此可求得用生成沉淀的方式除去某种离子时所需沉淀剂的浓度或pH值范围

二、典型题解析

例 9.1 根据下列物质的 K_{sp} 数据,通过计算比较其溶解度的大小。



分析 (1) 比较的条件均为纯水中的溶液, 无同离子效应等;

(2) 沉淀类型相同时, 可直接用 K_{sp} 比较其溶解度的大小;

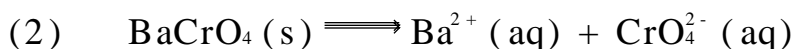
(3) 沉淀类型不同时, 难溶电解质的溶解度比较必须通过计算说明。



$$c(\text{Ag}^+) = 2s \quad c(\text{CrO}_4^{2-}) = s$$

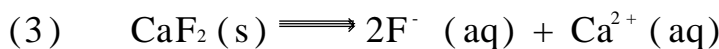
$$K_{sp} = (2s)^2 \times s = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{4}} = 7.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{CrO}_4^{2-}) = s \quad K_{sp} = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.3 \times 10^{-10}} = 1.14 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$c(\text{Ca}^{2+}) = s \quad c(\text{F}^-) = 2s$$

$$K_{sp} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3.95 \times 10^{-11}}{4}} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故溶解度

$$s(\text{CaF}_2) > s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > s(\text{BaCrO}_4)$$

【评注】 本题为难溶电解质的溶度积与溶解度的关系与换算中最基础的练习形式, 旨在明确不同类型的难溶电解质的 K_{sp} 与 s 的转换公式及其溶解度大小的比较。

例9.2 过量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体在 $1.0 \text{ L } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中充分作用形成的饱和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶液的 pH 值为 9.0, 求难溶

电解质 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数。(已知 $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$)

分析 (1) 在质子酸 NH_4^+ 的作用下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 部分溶解但仍是饱和溶液;

(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是二元质子碱, NH_4^+ 是一元质子酸, 要注意其基本单元;

(3) $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-14}$

解 $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

因为

$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$$

所以

$$\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)} = \frac{K_b}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.8$$

又因 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

且 $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{2} c(\text{NH}_3)$

故

$$\frac{1.0 - c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_3)} = 1.8$$

$$c(\text{NH}_3) = 0.357 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c(\text{Mg}^{2+}) = 0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故 $K_{sp} = c(\text{Mg}^{2+}) c^2(\text{OH}^-) =$

$$0.18 \times (10^{-5})^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

【评注】 由于 pH 已知, 故求 $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ 的关键是求出 $c(\text{Mg}^{2+})$, 以此为纲, 追踪找出 Mg^{2+} 离子浓度与氨浓度间的相关计算系数后, 问题就迎刃而解了。

例 9.3 某溶液中同时含有氯离子和铬酸根离子, 它们的浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当逐渐滴加入 AgNO_3 溶液时, 哪种沉淀

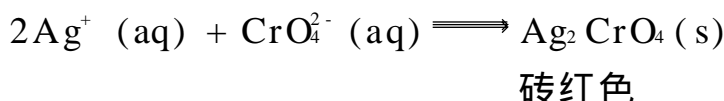
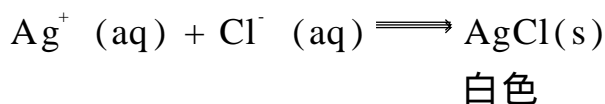
首先生成第二种离子开始生成沉淀时,第一种未沉淀离子的浓度为多少?(已知 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$)

分析 (1) 此计算结果可作为莫尔法测定中指示剂用量的参考依据;

(2) 不同类型沉淀溶解度的计算是相互比较的基础;

(3) 分步沉淀的顺序是溶解度大的后沉淀,沉淀完全的标准是被沉淀离子浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解 当加入 AgNO_3 溶液时,可能发生如下两种沉淀反应:



这两种沉淀反应进行时,所需 Ag^+ 离子浓度分别为
 AgCl 沉淀生成时

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ag_2CrO_4 沉淀生成时

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{0.01}} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

产生 AgCl 沉淀所需的 Ag^+ 离子浓度小于产生 Ag_2CrO_4 沉淀所需的 Ag^+ 离子浓度,所以先生成 AgCl 沉淀。当 Ag^+ 离子浓度达到 $1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,开始有 Ag_2CrO_4 沉淀生成,此时溶液中 Cl^- 离子浓度为

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{1.80 \times 10^{-10}}{1.05 \times 10^{-5}} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【评注】 可见当 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀出现时, Cl^- 离子已基本被沉淀完全。莫尔法沉淀滴定时常用约 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2CrO_4 溶液作指示剂。

例 9.4 试通过热力学数据计算 298 K 时 AgCl 的溶度积。

分析 (1) 溶度积是沉淀溶解反应的平衡常数, 平衡常数与标准自由能变的关系是

$$G = -RT \ln K$$

(2) 化学反应的自由能变可通过各物质的标准生成自由能计算;



查得 ${}_f G_m^\circ$ - 109.8 77.11 - 131.25 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{解} \quad {}_r G_m^\circ &= {}_f G_m^\circ(\text{Cl}^-) + {}_f G_m^\circ(\text{Ag}^+) - {}_f G_m^\circ(\text{AgCl}) = \\ &= -131.25 + 77.11 - (-109.8) = \\ &= 55.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lg K_{sp} = \frac{-{}_r G_m^\circ}{2.303 RT} = \frac{-55.66 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times 298.2} = -9.748$$

$$K_{sp} = 1.79 \times 10^{-10}$$

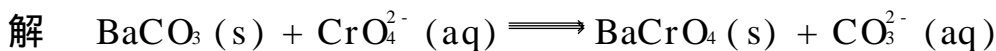
【评注】 此类题的计算虽然只是简单的数据加减与套公式求解, 但结果却很难准确。常出现的问题一是对各物质的反应计量系数易忽视, 二是丢负号“ $-$ ”, 三是自由能的单位中的“焦”错用为“千焦”, 即丢了 $\times 10^3$ 。总而言之, 是粗心大意出的错。

例 9.5 欲使 1.0 gBaCO_3 转化为 BaCrO_4 , 需加入多少毫升 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液?

分析 1. 沉淀的转化反应亦为两难溶电解质的竞争反应, 可利用多重平衡规则求出多重平衡反应的平衡常数;

2. 所需 K_2CrO_4 溶液的体积单位为毫升。平衡时 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 为原浓度减去生成沉淀所需部分后的浓度;

3. BaCO_3 的摩尔质量为 $179.34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_{sp}(\text{BaCO}_3) = 2.58 \times 10^{-9}$, $K_{sp}(\text{BaCrO}_4) = 1.17 \times 10^{-10}$



$$K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{K_{sp}(\text{BaCO}_3)}{K_{sp}(\text{BaCrO}_4)} = \frac{2.58 \times 10^{-9}}{1.17 \times 10^{-10}} = 22.1$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1.0}{179.34 V}$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = \left[0.10 V - \frac{1.0}{179.34} \right] / V$$

所以

$$22.1 = \frac{1.0}{179.34 V} \times \frac{V}{0.10 V - \frac{1.0}{179.34}}$$

解得 $V = 5.3 \times 10^{-3} \text{ L} = 5.3 \text{ mL}$

计算说明欲使 1.0 g BaCO_3 溶解并转化为 BaCrO_4 沉淀, 加入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4$ 溶液不应小于 5.3 mL。

【评注】 本题易犯的 错误是按 $n(\text{BaCO}_3) = n(\text{BaCrO}_4) = c(\text{CrO}_4^{2-})V(\text{CrO}_4^{2-})$ 得 $V(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{1.0}{179.34} \times 0.10 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ L} = 0.56 \text{ mL}$ 。

例 9.6 一溶液中含有 Fe^{3+} 离子和 Mn^{2+} 离子且浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求:

- (1) 不产生任何沉淀时应控制的最大 pH 值为多少?
- (2) 通过调节 pH 值, Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 有无分离的可能?

分析 (1) 可能形成的沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 其 K_{sp} 值分别为 2.79×10^{-39} 和 1.9×10^{-13} ;

(2) 最大 pH 值即为溶液的最小酸度;

(3) 分离的标准是第二个沉淀出现时首先被沉淀离子的浓度小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解 (1) 沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 出现的酸度条件为

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{0.10}} = 3.03 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.03 \times 10^{-13}} = 0.0330 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.48$$

沉淀 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 出现的酸度条件为

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Mn}(\text{OH})_2)}{c(\text{Mn}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1.9 \times 10^{-13}}{0.10}} = 1.38 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}^+) = 7.25 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 8.14$$

所以不形成任何沉淀的条件是 $\text{pH} < 1.48$

(2) 据形成沉淀的 pH 值条件可知, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀先形成。当 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀出现时

$$c(\text{OH}^-) = 1.38 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

则

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{c^3(\text{OH}^-)} = \frac{2.79 \times 10^{-39}}{(1.38 \times 10^{-6})^3} = 1.06 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于 $1.06 \times 10^{-21} \ll 10^{-5}$, 故可见 Fe^{3+} 已被完全沉淀。也就是调节 pH 值, Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 完全可以相互分离。

【评注】 通过调节 pH 值除去杂质金属离子是一种常用的分离技术方法, 应重视此类题目的练习。

例 9.7 称取 $0.6120 \text{ g Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样, 将 ClO_3^- 还原为 Cl^- 后加入 $25.00 \text{ mL } 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液, 过量的 AgNO_3 以 Fe^{3+} 离子作指示剂, 用 $0.1860 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KSCN}$ 标准溶液回滴, 所用体积为 3.10 mL , 求 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的百分含量

(已知 $M(\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 242.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

分析 1. 由 ClO_3^- 还原为 Cl^- 的物质的量相同;

2. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的基本单元用 $\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

3. $n(\text{Cl}^-) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{KSCN})$ 。

解

$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\% =$

$\{ [V(\text{AgNO}_3)c(\text{AgNO}_3) - V(\text{KSCN})c(\text{KSCN})]$

$\times M\left[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right] / w =$

$\frac{(0.2000 \times 25.00 - 0.1860 \times 3.10) \times \frac{242.95}{2}}{0.6120 \times 1000} \times 100\% =$

87.80%

【评注】 定量分析化学计算题必须重视有效数字的概念及其运算。

三、习 题

1. 在 20.00 mL 0.050 mol · L⁻¹ Mg(NO₃)₂ 和 50.00 mL 0.50 mol · L⁻¹ NaOH 混合液中,至少需加入多少克 NH₄Cl 方可使生成的沉淀重新溶解。(已知 $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53.49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5.61 \times 10^{-12}$, $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \times 10^{-5}$)

2. 计算 Ag₂CrO₄ 在下列溶液中的溶解度:(1) 0.10 mol · L⁻¹ Na₂CrO₄ 溶液;(2) 0.10 mol · L⁻¹ AgNO₃ 溶液(已知 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$)。

3. 将等体积的 0.004 mol · L⁻¹ AgNO₃ 溶液和 0.004 mol · L⁻¹ 的 K₂CrO₄ 溶液混合,有无砖红色的 Ag₂CrO₄ 沉淀析出?

4. 1 L 溶液中含有 4 mol NH₄Cl 和 0.2 mol NH₃, 试计算:(1) 溶液的 c(OH⁻) 和 pH;(2) 在此条件下若有 Fe(OH)₂ 沉淀析出,溶液中 Fe²⁺ 的最低浓度是多少?(已知 $K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 4.9 \times 10^{-17}$)

5. 某溶液中含有 Ca²⁺ 和 Ba²⁺, 浓度均为 0.10 mol · L⁻¹, 向溶液中加入

Na_2SO_4 固体,问:(1) 先沉淀的是何种物质?(2) 开始出现沉淀时 SO_4^{2-} 的浓度为多大?(3) 能否用此方法分离 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} ?(已知 $K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$)

6. 某溶液中含有 Mg^{2+} 离子,其浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,混有少量 Fe^{3+} 杂质。欲除去 Fe^{3+} 杂质,应如何控制溶液的 pH ?(已知 $K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.8 \times 10^{-39}$, $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5.6 \times 10^{-12}$)

7. 欲用 Na_2CO_3 溶液处理 AgI 沉淀,使之转化为 Ag_2CO_3 沉淀,(1) 求沉淀转化反应 $2\text{AgI}(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$ 的平衡常数,(2) 如果在 1 L Na_2CO_3 溶液中要溶解 0.01 mol AgI , Na_2CO_3 的浓度应为多少?(3) 这种转化能否实现。(已知 $K_{sp}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8.5 \times 10^{-12}$)

8. 有生理盐水 10.00 mL , 加入 K_2CrO_4 指示剂, 以 $0.1043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液滴定至砖红色出现,用去 AgNO_3 标准溶液 14.58 mL ,计算每 100 mL 生理盐水所含 NaCl 的质量。(已知 $M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

9. 称取基准 NaClO 200.0 g 溶于水,加入 AgNO_3 标准溶液 50.00 mL ,以铁铵矾为指示剂,用 NH_4SCN 标准溶液滴定,用去 25.00 mL 。已知 1.00 mL NH_4SCN 标准溶液相当于 1.20 mL AgNO_3 标准溶液,计算 AgNO_3 和 NH_4SCN 溶液的浓度。

10. 称取纯 KCl 和 KBr 混合物 0.3074 g ,溶于水后用 $0.1007 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 滴定至终点,用去 30.98 mL ,计算混合物中 KCl 和 KBr 的质量分数($M(\text{KCl}) = 74.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{KBr}) = 119.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

11. 判断题

(1) 溶度积相同的两物质,溶解度也相同。

(2) 某难溶化合物 AB 的溶液中含 $c(\text{A}^{+})$ 和 $c(\text{B}^{-})$ 均为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则其 $K_{sp} = 10^{-10}$ 。

(3) 溶度积小的,不能认为溶解度也一定小,故溶度积不能反映难溶化合物的溶解能力。

(4) 能生成沉淀的两种离子混合后没有立即生成沉淀,一定是 $K_{sp} > Q_c$ 。

(5) 沉淀剂用量越大, 沉淀越完全。

(6) 溶液中若同时含有两种离子都能与沉淀剂发生沉淀反应, 则加入沉淀剂总会同时产生两种现象。

(7) 分步沉淀的结果总能使两种溶度积不同的离子通过沉淀反应完全分离开。

(8) 所谓沉淀完全就是用沉淀剂将溶液中某一离子除净。

(9) 在 H_2S 的饱和溶液中加入 Cu^{2+} , 溶液的 pH 值会变小。

(10) 若某体系的溶液中离子积等于溶度积, 则该体系必然存在固相。

12. 选择题

(1) 使 CaCO_3 具有最大溶解度的溶液是()。

A. H_2O

B. Na_2CO_3

C. KNO_3

D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(2) 难溶电解质 A_2B 在水溶液中有下列平衡 $\text{A}_2\text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{A}^+(\text{aq}) + \text{B}^{2-}(\text{aq})$, 若平衡时 $c(\text{A}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{B}^{2-}) = Y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则难溶电解质 A_2B 的 K_{sp} 表达式为 $K_{sp} = ()$ 。

A. $x^2 \left[\frac{1}{2} Y \right]$

B. $x^2 Y$

C. xY

D. $(2x)^2 Y$

(3) 已知 $K_{sp}(\text{AB}) = 4.0 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{A}_2\text{D}) = 3.2 \times 10^{-11}$, 则两物质在水中的溶解度关系为()。

A. $S(\text{AB}) > S(\text{A}_2\text{D})$

B. $S(\text{AB}) < S(\text{A}_2\text{D})$

C. $S(\text{AB}) = S(\text{A}_2\text{D})$

D. 无法确定

(4) 当某溶液中相应离子浓度为离子积大于溶度积时, 则反应的()。

A. ${}_rG_m > 0$

B. ${}_rG_m < 0$

C. ${}_rG_m = 0$

D. 无法确定

(5) 已知水溶液中平衡 $\text{A}_2\text{B}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{A}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{B}^{2-}(\text{aq})$ 有 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 A_2B_3 溶解, 则 $K_{sp}(\text{A}_2\text{B}_3) = ()$ 。

A. $27x^3$

B. $108x^5$

C. $27x^5$

D. $108x^3$

(6) 欲使 CuS 固体溶解, 应加入的试剂是()。

A. HCl

B. H_2SO_4

C. HAc

D. HNO_3

(7) 反应 $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbS}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 K 等于()。

A. $K_{\text{sp}}(\text{PbS}) - K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)$ B. $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) - K_{\text{sp}}(\text{PbS})$ C. $K_{\text{sp}}(\text{PbS}) / K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)$ D. $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{PbS})$

(8) 在银电极反应 $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ 中加入 NaCl 溶液, 则 Ag^+ / Ag 值()。

A. 增大

B. 减小

C. 不变

D. 无法判断

(9) 欲使 AgBr 固体溶解, 应加入的试剂是()。

A. NH_4Cl

B. HCl

C. NaCN

D. NaCl

(10) $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, AgCl 在 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 中的溶解度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为()。

A. 1.8×10^{-10} B. 1.34×10^{-5} C. 9×10^{-5} D. 1.8×10^{-7}

13. 现有 BaSO_4 多相平衡体系, 如加入 BaCl_2 溶液, 则由于_____效应, 溶解度_____, 如加入 NaCl 溶液, 则由于_____效应, 溶解度_____。

14. 现有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 多相平衡体系, $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}$, 则 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解度 $S =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Mg}^{2+}) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) =$ _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

15. 对同一类型的难溶电解质, 在被沉淀离子浓度_____的情况下, 溶解度_____的首先析出沉淀然后才是溶解度_____的沉淀析出。

第十章 配位化合物和配位滴定法

一、内容提要

(一) 本章重点

在有关配合物基本概念十分清楚的基础上,本章的第一个重点是配合物的价键理论。通过对配合物价键理论的学习,加深对杂化轨道的理解,进一步认识杂化轨道的种类(内轨型和外轨型)及应用实例,最后能利用有关名词概念正确表达配合物的有关性质(参考表 10-1)。

在化学平衡理论的指导下,本章的第二个重点是与配位平衡有关的多重平衡及其计算问题。通过有关化合物的特征常数(K_a , K_b , K_w , K_{sp} , k_f)及其初始浓度等条件,应用多重平衡规则,以有关物质的平衡浓度来阐明平衡体系中的酸度问题,有无沉淀的问题及配离子的稳定性等问题。

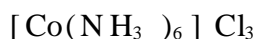
在了解了乙二胺四乙酸($EDTA$)的结构与性质后,本章的第三个重点是 $EDTA$ 配位滴定法。应通过酸效应系数理解条件稳定常数,而金属离子能被准确滴定的条件既与溶液的性质有关,也与金属指示剂有关。

1. 配合物的基本概念

(1) 配合物的组成

配合物一般由内界(配离子)和外界两部分构成,内界包含中心离子和配位体,外界离子与配离子保持电荷平衡。配合物的组成

可图示如下:

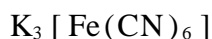


中 配 配
心 位 体
离 体 数
子

内界

外界

配合物



中 配 配
心 位 体
离 体 数
子

外界

内界

配合物

a. 中心离子:以过渡金属阳离子为主的中心离子具有空的价电子轨道,可以接受配位体的孤电子对而形成配位键。有些中性金属原子或高价非金属离子也具有此功能,例如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 及 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中的 Ni 和 Si(IV) 等。

b. 配位体:含有孤电子对的分子或离子常作为配位体,配位体中与中心离子形成配位键的原子称为配位原子。配位原子均为非金属元素。多基或多齿配位体是指含有两个以上配位原子的配位体,如乙二胺($\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, 符号 *en*) 等由多基配位体形成的配合物称为螯合物。螯合物中的配体数小于配位原子的数目。

c. 配位数:直接与中心离子形成配位键的配位原子的数目称为中心离子的配位数。

d. 配离子的电荷:配离子的电荷等于中心离子与配位体两者电荷之和。

(2) 配合物的命名

配合物的命名服从一般无机化合物的命名原则,称内外界为某化某或某酸某。其重点在于内界的命名。

a. 内界的命名顺序:配体数 配体的名称 [不同配位体名称之间用圆点(·) 分开] “合”字 中心离子名称 中心离子氧

化数(加括号,用罗马数字注明)。

b. 配体的命名顺序:无机配位体在前,有机配位体在后;先阴离子,后中性分子;由简单到复杂。同类配位体的命名,按配位原子的元素符号的英文字母顺序排列。

2. 配合物的价键理论

中心离子与配位体形成的是配位键,中心离子提供杂化的空轨道,配位体提供孤电子对。杂化轨道的类型决定配合物的空间构型及其有关性质,见表 10 - 1。

表 10 - 1 配合物的有关性质

配合物种类	稳定性	实 例	配位 数	杂化轨 道类型	空间构型
外 轨 型	单 电 子 数 多,高自旋, 磁矩大,稳 定性差。	$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(CN)_2]^-$	2	sp	直线型
		$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[FeCl_4]^-$	4	sp^3	正四面体
		$[FeF_6]^{3-}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$	6	sp^3d^2	正八面体
内 轨 型	单 电 子 数 少,低自旋, 磁矩小,稳 定性强。	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$	4	dsp^2	平面正方形
		$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$	6	d^2sp^3	正八面体

3. 配位平衡

(1) 配合物(配离子)的稳定常数

配离子的形成过程是逐级完成的,配离子的稳定常数 K_f 遵循多重平衡规则。

(2) 配位平衡的移动与多重平衡问题

由于溶液酸度、沉淀剂以及其他配位剂对某配合物稳定性的影响,可能造成平衡的移动,从而因生成弱酸、弱碱、沉淀或新的配合物而使原配合物离解。这种平衡移动的实质是不同化合物间的

竞争反应,是多重平衡问题,多重竞争反应的平衡常数可用 K_f , K_{sp} , K_a , K_b 及 K_w 的相互组合来表达。

氧化剂或还原剂也可破坏配合物的稳定性,属于氧化还原反应与配位反应间的竞争反应,此类竞争平衡的有关计算问题应从能斯特方程式入手。

4. 配位滴定法

(1) EDTA 即乙二胺四乙酸,分析化学中常用其二钠盐。EDTA 在水溶液中是分步电离的,酸度(pH)对 EDTA 某种型体(Y)的影响可用酸效应系数($\alpha_{Y(H)}$)来表达。某型体的酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 与其分布系数 δ_Y 互为倒数关系。pH 越大,分布系数 δ_Y 越大,酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 越小。

EDTA 与大多数金属离子 1:1 的形成具有环状结构的螯合物,螯合物比一般配合物更稳定。EDTA 是常用的配位滴定剂。

(2) 条件稳定常数 K_{MY}

K_{MY} 指考虑了酸效应等副反应作用后的稳定常数,若排除其他副反应而只考虑酸效应时, $\lg K_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$ 。

(3) 金属离子能被准确滴定的条件

当 $\lg C_M \cdot K_{MY} \geq 6$ 时,金属离子能被准确滴定。若 $C_M = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则金属离子能被准确滴定的条件是 $\lg K_{MY} \geq 8$ 。据此,可确定不同金属离子被准确滴定的最低 pH 值,即据 $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - \lg K_{MY}$ 求出 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 值后,再得到的相应 pH 值。

4. 酸效应曲线及其作用

由于酸效应的存在,必须了解金属离子可被准确滴定的最低 pH 值。以金属离子的 $\lg K_{MY}$ 为横坐标,以其最低 pH 值为纵坐标所得的曲线即为 EDTA 的酸效应曲线。利用酸效应曲线除可方便的查出准确滴定某金属离子所需的最低 pH 值外,还可判断干扰离子的种类及分步滴定共存离子的可能性。

5. 混合离子分步滴定的条件

若 $\lg K_{MY} \cdot C_M \geq 6$, $\lg K_{NY} \cdot C_N \geq 6$, 且 $\lg K_{MY} \cdot C_M - \lg K_{NY} \cdot C_N \geq 5$, 则可通过调整 pH 值分别准确滴定 M 和 N 而互不干扰。

6. 金属指示剂

除满足作为指示剂的一般要求外, 金属指示剂的选择还必须考虑体系的酸度和指示剂与金属离子形成的配合物的稳定性, 即要求 $\lg K_{MIn} \geq 2$, $\lg K_{MY} - \lg K_{MIn} \geq 2$, 同时要注意指示剂的封闭、僵化和氧化变质现象并加以避免。

(二) 本章难点

由于涉及到原子结构方面的基础知识, 配合物的价键理论是本章的第一个难点。因此需回顾并熟悉原子核外电子的排布规律和杂化轨道理论。本章的第二个难点是多重竞争平衡问题。在摆明反应物间相互关系的前提下, 应设平衡体系中数量最小的有关物质为求解对象, 以便近似计算。

二、典型题解析

例 10.1 指出下列配合物的名称、配位数、配位原子、中心离子及配离子的电荷:



分析 (1) [中心离子电荷 + 配位体总电荷] + 外界离子总电荷 = 0;

(2) 命名时 - OH 为羟基, - NO₂ 为硝基, CO 为羰基, 简单阴离子直呼其名, 复杂阴离子叫“某酸根”;

(3) S₂O₃²⁻ 中的配位原子是硫而不是氧, 且只有 1 个 S 为配位原子。

解 题解见下表：

配合物	名 称	电 荷		配位体	配位原子	配位数
		中心离子	配离子			
	二硫代硫酸根合银()酸钠	+ 1	- 3	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S	2
	硫酸一溴·五氨合钴()	+ 3	- 2	Br^- , NH_3	Br, N	6
	四羟基合铬()酸钠	+ 3	- 1	OH^-	O	4
	氯化一氯·三氨合镍()	+ 2	+ 1	Cl^- , NH_3	Cl, N	4

例 10.2 分 别 说 明 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 是否内轨型配离子,指出其杂化轨道类型,空间结构及单电子数。

分析 (1) 受强配位体(如 CN^- 等)的影响,在形成配离子前,不仅要对中心离子的原子轨道进行杂化,还要考虑对中心离子的价电子是否进行重排;

(2) Cd^{2+} 为 d^{10} 结构,价电子均已成对,无重排可能,且 NH_3 不是强配位体;

(3) 与 d^{10} 结构的 Cu^+ 或 Ag^+ 不同的是 Au^{3+} 为 d^8 结构,受 CN^- 影响可发生价电子的重排。 d^5 结构的 Fe^{3+} 在强配体 CN^- 的影响下也会发生电子重排。

解 题解见下表：

配离子	是否内轨型	杂化轨道类型	空间结构	单电子数
$[\text{CoI}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	否	sp^3	正四面体	0
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	是	dsp^2	平面正方形	0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	是	$d^2 sp^3$	正八面体	1

例 10.3 在浓度均为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲

溶液中,加入等体积的 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液,问混合液中是否有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? (已知 $K_f(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 4.8 \times 10^{12}$, $K_b(\text{NH}_3) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_{sp}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2.2 \times 10^{-20}$)

分析 (1) 本题是酸碱平衡,配位平衡及沉淀溶解平衡三者间的多重竞争平衡,但却不宜从多重平衡常数入手,避免问题的复杂化;

(2) 抓住是否有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀这一核心问题,通过配位平衡求出 $c(\text{Cu}^{2+})$,通过酸碱平衡求出缓冲溶液的 $c(\text{OH}^-)$,最后利用溶度积规则,根据 Q_c 与 K_{sp} 的大小关系进行判断;

(3) 溶液等体积混合后相关物质浓度均减半。

解 (1) 混合液的 pH 值由缓冲体系 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 决定



$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{NH}_3)K_b}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{0.1 \times 1.76 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) Cu^{2+} 浓度由配合物的离解平衡所决定



$$K_f = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})c^4(\text{NH}_3)}$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{K_f \cdot c^4(\text{NH}_3)} = \frac{0.01}{4.8 \times 10^{12} \times 0.1^4} = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3) 有无沉淀生成由浓度积是否大于溶度积决定

$$Q_c = c(\text{Cu}^{2+})c^2(\text{OH}^-) =$$

$$2.1 \times 10^{-11} \times (1.76 \times 10^{-5})^2 = 6.5 \times 10^{-21}$$

$$K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20}$$

$$Q_c < K_{sp}$$

所以无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。

例 10.4 在 50.0 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中加入 50.0 mL $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液,欲阻止沉淀的析出,需再加入 100 mL 氨水溶液。试计算所需氨水溶液的最低浓度。(已知 $K_b(\text{NH}_3) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.6 \times 10^7$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$)

分析 (1) 溶液混合后因体积变化有关物质的浓度按倍数减小;

(2) 题目求解的不是混合液中氨水的浓度;

(3) 对多重平衡反应有多种途径可解题。本题可以从沉淀生成条件入手,也可把不析出 AgCl 沉淀看作是氨水将 AgCl 完全溶解生成配合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的结果,即多重平衡问题,从求多重平衡常数入手。

$$\text{解法 1 } c(\text{Cl}^-) = \frac{50.0 \times 0.20}{200} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

为了不使 AgCl 沉淀析出,溶液中 Ag^+ 离子浓度的最大限

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.05} =$$

$$3.12 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

先假定 Ag^+ 离子全部形成了配合物,则 $c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,再认为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离解的 Ag^+ 离子浓度最大为 $3.12 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则

$$c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 0.050 - 3.12 \times 10^{-9} =$$

$$0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

据反应式

$$\begin{aligned}\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 &\rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \\ K_f &= \frac{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{NH}_3)} \\ c(\text{NH}_3) &= \left[\frac{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot K_f} \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left[\frac{0.050}{3.12 \times 10^{-9} \times 1.6 \times 10^7} \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

即为混合液中游离 NH_3 的浓度。

与 Ag^+ 离子配位所需的 NH_3 为 $0.050 \times 2 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故所需 100 mL 氨水的原始浓度最低应为

$$\frac{200 \times (1.0 + 0.10)}{100} = 2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

解法 2



$$\begin{aligned}K &= \frac{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)c(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{NH}_3)} = \\ &= K_{sp}(\text{AgCl})K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = \\ &= 1.56 \times 10^{-10} \times 1.6 \times 10^7 = 2.5 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

假定 AgNO_3 与 NH_3 完全反应生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 且其离解部分忽略不计

$$c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = \frac{50.0 \times 0.20}{200} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

混合液中

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{50.0 \times 0.20}{200} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即

$$\frac{0.050 \times 0.050}{c^2(\text{NH}_3)} = 2.5 \times 10^{-3}$$

解得

$$c(\text{NH}_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故氨水原液的浓度为

$$\frac{200 \times (1.0 + 0.050 \times 2)}{100} = 2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【评注】 此类题最易忽视的就是平衡浓度与初始浓度的差异。

例 10.5 将铜电极浸在含有 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的溶液中, 与标准氢电极组成原电池 $\text{Cu} | [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, \text{NH}_3 \cdot \text{H}^+, \text{H}_2 | \text{Pt}$, 测得其电动势为 0.038 V , 已知 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.3402 \text{ V}$, 求 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定常数 K_f 。

分析 (1) 有关配合物的电化学性质或氧化还原反应问题, 应以能斯特方程式为基础, 引入与稳定常数有关的数据后再进行计算;

(2) 按题中原电池的写法, 此时标准氢电极为正极且 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.00 \text{ V}$;

(3) 据题中条件

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}} = 0.038 \text{ V}$$

解 $E = \quad + \quad - \quad -$

$$0.038 = 0.00 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} =$$

$$0 - \left[E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+}) \right]$$



设平衡时 $c(\text{Cu}^{2+}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由于 K_f 值一般较大, 与 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 及 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度相比时 x 可忽略不计, 则

$$K_f = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+}) c^4(\text{NH}_3)} = \frac{1.0}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{1}{K_f}$$

故
$$0.038 = - \left[0.3402 - \frac{0.0592}{2} \lg K_f \right]$$

解得
$$K_f (\text{C}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 5.98 \times 10^{12}$$

【评注】 必须强调,与氧化还原反应有关的多重平衡问题,一定要以能斯特方程式为主。

例 10.6 计算说明 1.433 g AgCl 能否完全溶解于 1 L $2.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水溶液中。(已知 $K_b(\text{NH}_3) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.12 \times 10^7$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$, $M(\text{AgCl}) = 143.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

分析 (1) 用 $2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可溶解的 AgCl 的量进行判断;

(2) 用溶解 1.433 g AgCl 所需的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度进行判断;

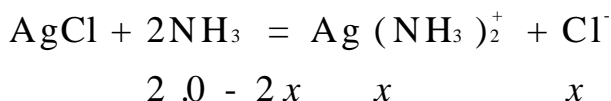
(3) 用题给条件用多重平衡常数进行判断;

(4) 用溶度积规则进行判断。

解法 1 1.433 g AgCl 若完全溶解,则

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{1.433}{143.3} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

设每升 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可溶解 AgCl $x \text{ mol}$



$$K = K_{sp} \cdot K_f =$$

$$1.77 \times 10^{-10} \times 1.12 \times 10^7 = 1.98 \times 10^{-3}$$

$$1.98 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{2.0 - 2x}$$

解得
$$x = 0.0629 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以 1.433 g AgCl 已完全溶解。

解法 2 求溶解 1.433 g AgCl 所需 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度 x , 与

2.00 mol · L⁻¹ 比较后判断。

$$\begin{array}{rcccl} \text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 & \rightleftharpoons & \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ & + & \text{Cl}^- \\ x & & 0.0100 & & 0.0100 \\ K = 1.98 \times 10^{-3} & = & \frac{0.0100 \times 0.0100}{x} \end{array}$$

解得 $x = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

总共需氨的浓度为

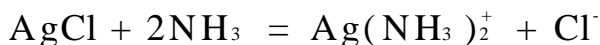
$$0.0500 + 0.0100 \times 2 = 0.0700 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2.00 > 0.0700$$

故 1 L 2.00 mol · L⁻¹ 氨水可将 1.433 g AgCl 完全溶解。

解法 3 求多重平衡反应的反应商 Q_c , 与其平衡常数 K 比较后判断。

先设 AgCl 已全部溶解并形成配合物



$$Q_c = 0.0100 \times \frac{0.0100}{2.00 - 0.0200} = \frac{10^{-4}}{1.98} = 5.05 \times 10^{-5}$$

$$K = K_{sp} \cdot K_f = 1.98 \times 10^{-3}$$

$Q_c < K$, 故反应向右进行, 即沉淀确已完全溶解。

解法 4 求配离子电离出的 Ag^+ 离子浓度, 而后根据 Q_c 与 K_{sp} 进行判断。

设完全溶解后形成的配离子电离的 $c(\text{Ag}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$0.0100 - x \quad x \quad (2.00 - 0.02) + 2x$$

由于电离的量很小, 可认为 $0.0100 - x = 0.0100$, $1.98 + 2x = 1.98$, 则

$$K_f = \frac{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}{c(\text{Ag}^+) c^2(\text{NH}_3)} = \frac{0.0100 - x}{x(1.98 + 2x)^2}$$

$$1.12 \times 10^7 = \frac{0.0100}{1.98^2 x}$$

解得

$$x = 2.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

计算结果说明计算中所做的近似处理是可行的。

$$Q_c = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-) =$$

$$2.3 \times 10^{-10} \times 0.0100 = 2.3 \times 10^{-12}$$

$$K_{sp} = 1.77 \times 10^{-10} \quad Q_c < K_{sp}$$

故无沉淀生成,即原沉淀已被完全溶解。

【评注】 多处解法对考生答题有利,可灵活应用所学过的有关知识。练习者对和种解法均应了解并精通其一二。

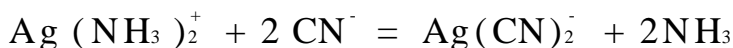
例 10.7 在 1 L 含有 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的溶液中,加入 0.20 mol 的 KCN 晶体,通过计算回答 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 是否完全转化为 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。已知 $K_f(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 1.3 \times 10^{21}$, $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.12 \times 10^7$ 。

分析 (1) 配合物之间的转化规律是由 K_f 小的转化为 K_f 值更大的配合物。据题意,可假定已完全转化为 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$,尔后再计算证实;

(2) 应设转化后平衡时 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的浓度为 x ,且可近似认为 $c(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 0.10 - x = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

(3) 完全转化的标准为被转化离子的浓度低于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解



平衡时:

$$x \qquad 2x \qquad 0.10 - x \qquad 0.20 - 2x$$

$$K = \frac{c(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)c^2(\text{CN}^-)} =$$

$$\frac{K_f(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)}{K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)} = \frac{1.3 \times 10^{21}}{1.12 \times 10^7} = 1.1 \times 10^{14}$$

$$1.1 \times 10^{14} = \frac{(0.10 - x)(0.20 - 2x)^2}{x(2x)^2} = \frac{0.10 \times 0.20^2}{4x^3}$$

解得 $x = 2.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

结果说明 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 已完全转化为 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。

例 10.8 若有关金属离子的浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，查表并计算后回答在 $\text{pH} = 4.5$ 时， Fe^{3+} ， Mg^{2+} ， Zn^{2+} ， Ca^{2+} 各离子能否被 EDTA 单独准确滴定。

分析 (1) 准确滴定的条件是 $\lg K_{\text{MY}} + \lg C_{\text{M}} \geq 6$ ，本题中为 $\lg K_{\text{MY}} \geq 8$ ；

(2) 据 $\lg K_{\text{MY}} = \lg K_{\text{MY}}' - \lg \gamma_{(\text{H})}$ 可得 $\lg \gamma_{(\text{H})} = \lg K_{\text{MY}}' - 8$ ，查配合物的稳定常数表，得到 $\lg K_{\text{MY}}'$ 后便可求出 $\lg \gamma_{(\text{H})}$ 值；

(3) 据 $\lg \gamma_{(\text{H})}$ 值查表得到对应的 pH ，即准确滴定该金属离子所需的最低 pH 值；

(4) 将该最低 pH 值与 $\text{pH} = 4.5$ 进行比较，若 pH 值大于 4.5，则相应的金属离子在 $\text{pH} = 4.5$ 时不能被准确滴定。

解 查表所得有关数据($\lg K_{\text{MY}}$ 及最低 pH 值) 及据此计算或推断结果见下表：

金属离子	$\lg K_{\text{MY}}$	$\lg \gamma_{(\text{H})}$	所允许的 最低 pH 值	$\text{pH} = 4.5$ 时能否被 准确滴定
Fe^{3+}	25.10	17.10	1.2	能
Mg^{2+}	8.0	0.70	9.7	不能
Zn^{2+}	16.50	8.50	4.0	能
Ca^{2+}	10.69	2.69	7.3	不能

例 10.9 欲测定黏土试样中的铁含量，称取 1.000 g 黏土试样，碱熔后分离除去 SiO_2 ，滤液定容为 250 mL。用移液管移取 25.00 mL 样品溶液，在 $\text{pH} = 2.5$ 的热溶液中，用磺基水杨酸作指示剂，滴定其中的 Fe^{3+} ，用去 $0.01108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液 7.45 mL。试计算粘土样品中 $\text{Fe}\%$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 。(已知 $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_{\text{Fe}} = 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

分析 (1) EDTA 与大多数金属离子形成 1 : 1 的螯合物;

(2) 求 Fe_2O_3 % 时基本单元为 $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$;

(3) 配位滴定取样是只是原试样的一部分。

解

$$\text{Fe} \% = \frac{c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA}) M(\text{Fe})}{m} \times \frac{250.0}{25.00} \times 100 \% =$$

$$\frac{0.01108 \times 0.00745 \times 55.85}{1.000} \times 10 \times 100 \% = 4.61 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA}) M\left[\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\right]}{m} \times$$

$$\frac{250.0}{25.00} \times 100 \% =$$

$$\frac{0.01108 \times 0.00745 \times \frac{1}{2} \times 159.7}{1.000} \times 10 \times 100 \%$$

$$= 6.59 \%$$

或

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{\text{Fe} \% \times M\left[\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\right]}{M(\text{Fe})} =$$

$$\frac{4.61 \times \frac{1}{2} \times 159.2}{55.85} = 6.59 \%$$

【评注】 同一元素的不同化合物或不同表达形式间的含量转换可利用化学因数 F, 由 Fe 转换为 Fe_2O_3 的化学因数

$$F = \frac{M\left[\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\right]}{M(\text{Fe})}$$

例 10.10 分析测定铜锌镁合金中铜锌镁含量, 称取试样 2.500 0 g, 用酸溶解后定容 500 mL, 每次吸取 25.00 mL 用

0.050 00 mol · L⁻¹ 的 EDTA 标准溶液进行配位滴定。在 pH = 6.0 时,用 PAN 作指示剂测定铜和锌,平均每 25.00 mL 试样溶液消耗 EDTA 标准溶液 37.30 mL。在 pH = 10.0 时,先加 KCN 以掩蔽铜和锌,此时以铬黑 T 为指示剂测定镁,消耗 EDTA 标准溶液 4.10 mL。然后滴加甲醛以解蔽锌,又消耗 EDTA 13.30 mL。计算 Cu, Zn, Mg 的百分含量。已知 Zn, Cu, Mg 的相对原子质量分别为 65.39, 63.55 和 24.31。

分析 (1) pH = 6.0 时,EDTA 与 Mg²⁺ 不反应;

(2) 在 pH = 10.0 条件下测 Zn²⁺ 时,甲醛还未破坏 Cu(CN)₄²⁻,而 Mg²⁺ 已先期被滴定;

(3) 不能简单认为合金中铜,锌,镁的总量为 100%。

解

$$M\% = \frac{c(\text{EDTA})V(\text{EDTA})M(M)}{m} \times \frac{500.0}{25.00} \times 100\%$$

$$Mg\% = \frac{0.05000 \times 0.00410 \times 24.31}{2.5000} \times 20.00 \times 100\% = 3.99\%$$

$$Zn\% = \frac{0.05000 \times 0.01340 \times 65.39}{2.5000} \times 20.00 \times 100\% = 35.04\%$$

$$Cu\% = \frac{0.05000 \times (0.03730 - 0.01340) \times 63.55}{2.5000} \times 20.00 \times 100\% = 60.75\%$$

【评注】对多种组分的定量分析题目,应注意理清各步骤的分析对象,并据题示理解所加各种试剂的作用,找准有关定量关系,最后注出正确结果。

三、习 题

1. 判断题

(1) 配位数相同时,对某中心离子所形成的内轨型配合物比其外轨型配

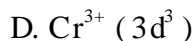
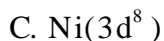
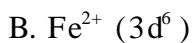
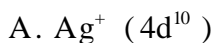
合物要稳定。

- (2) 配合物中心离子杂化轨道的主量子数必须是相同的。
- (3) 配位键没有方向性和饱和性。
- (4) 在 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 溶液中加入强酸, 配离子的稳定性和稳定常数不变。
- (5) 螯合物中的配位体是多基配位体, 配位体与中心离子形成环状结构。
- (6) 中心离子的单电子数越小, 配合物则越稳定。
- (7) 在 Fe^{3+} 溶液中加入 F^- 后, Fe^{3+} 的氧化性降低。
- (8) 金或铂能溶于王水, 王水中的盐酸具有配位剂作用。
- (9) 酸效应曲线是某酸的各种型体在不同 pH 值时的分布曲线。
- (10) EDTA 是配位滴定常用的基准物质。

2. 选择题

- (1) 配合物中心离子的配位数等于()。
 - A. 配位体数
 - B. 配位体中的原子数
 - C. 配位原子数
 - D. 配位原子中的孤对电子数
- (2) EDTA 中可提供的配位原子数为()。
 - A. 2
 - B. 4
 - C. 6
 - D. 8
- (3) 在 FeCl_3 溶液中滴加 KSCN 试剂, 则溶液()。
 - A. 颜色变浅
 - B. 变红
 - C. 有沉淀出现
 - D. 无变化
- (4) 能很好溶解 AgBr 的试剂是()。
 - A. NH_3
 - B. HNO_3
 - C. H_3PO_4
 - D. KCN
- (5) 下列配合物中属于内轨型的是()。
 - A. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
 - B. $[\text{FeF}_6]^{3-}$
 - C. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 - D. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- (6) 配离子 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 的磁矩为零, 则其空间构型为()。
 - A. 四面体
 - B. 正方形
 - C. 平面三角形
 - D. 八面体

(7) 下列离子在形成八面体配离子时, 具有高自旋或低自旋两种可能性的是()。



(8) 反应 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ 的平衡常数为()。

A. $K_{sp} \cdot K_f$

B. $\frac{K_{sp}}{K_f}$

C. $\frac{K_f}{K_{sp}}$

D. $(K_{sp} \cdot K_f)^{-1}$

(9) 利用酸效应曲线可选择单独滴定金属离子时的()。

A. 最低酸度

B. pH 突跃范围

C. 最低 pH 值

D. 最高 pH 值

(10) 对于电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 加入 NaF 后, 其电极电位将()。

A. 降低

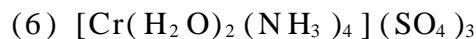
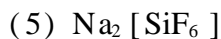
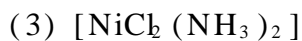
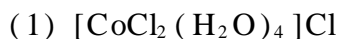
B. 增大

C. 不变

D. 无法确定

3. $[(\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{en})_2)\text{Cl}]$ 的系统命名为_____, 中心离子是_____, 配位体是_____, 配位原子为_____, 配位数是_____, 配位体数是_____, 中心离子的电荷是_____, 配离子的电荷是_____。

4. 命名下列配合物, 并指出中心离子、配位体、配位原子和中心离子的配位数。



5. 向含 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ 和 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中滴加 HNO_3 至恰好有白色沉淀生成。近似计算此时溶液的 pH (忽略体积的变化)。已知 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.12 \times 10^7$, $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$ 。

6. $10 \text{ mL } 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液与 $1.0 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液混合, 此混合液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度为多少时, 才能防止 AgCl 沉淀的生成?

7. 将 $100 \text{ mL } 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ 溶液与 $100 \text{ mL } 0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水混合, 求混合液中 Cu^{2+} 的平衡浓度。(已知 $K_f(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 2.09 \times 10^{13}$)

8. 1.00 mL Ni^{2+} 溶液用蒸馏水和 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液稀释,然后用 15.00 mL $0.010\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液处理。过量的 EDTA 用 $0.015\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 标准溶液回滴,用去 4.37 mL。计算 Ni^{2+} 溶液的浓度。

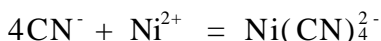
9. 取纯钙样 0.100 5 g, 溶解后用 100.00 mL 容量瓶定容。吸取 25.00 mL, 在 $\text{pH} = 12$ 时,用钙指示剂指示终点,用 EDTA 标准溶液滴定,用去 24.90 mL。试计算:(1) EDTA 的浓度;(2) 每毫升的 EDTA 溶液相当于多少克 ZnO , Fe_2O_3 。(已知 $M(\text{ZnO}) = 81.38\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.69\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

10. 称取 0.500 0 g 煤试样,灼烧并使其其中硫完全氧化成 SO_4^{2-} ,处理成溶液,除去重金属离子后,加入 $0.050\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液 20.00 mL,使其生成 BaSO_4 沉淀。用 $0.025\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定过量的 Ba^{2+} 用去 20.00 mL。计算煤中硫的百分含量。

11. 滴定 25.00 mL $0.010\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCO_3 标准溶液需 20.00 mL EDTA,用该 EDTA 溶液测定水硬度时,取 75.00 mL 水样,需 30.00 mL EDTA 溶液。计算该水样中 CaO 的含量($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。(已知 $M(\text{CaO}) = 56.08\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

12. 现用 25.00 mL $0.045\ 20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 处理 - 50.00 mL 含 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的溶液,使与其完全反应。过量未反应的 EDTA 需用 12.40 mL $0.012\ 30\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Mg^{2+} 溶液进行滴定。然后再加入过量的 2,3-二巯基丙醇从锌-EDTA 配合物中置换去 EDTA。释放出的 EDTA 需 29.20 mL Mg^{2+} 溶液滴定。试计算原试液中 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度。

13. 氰化物可用 EDTA 间接法测定。加入一已知过量的 Ni^{2+} 于氰化物的溶液中,形成四氰合镍离子

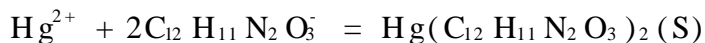


当用标准 EDTA 溶液滴定过量 Ni^{2+} 时, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 不与其反应。现用 25.00 mL 含 Ni^{2+} 标准溶液处理 12.70 mL 氰化物溶液形成四氰合镍离子。过量的 Ni^{2+} ,需用 10.10 mL $0.0130\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 与其完全反应。在另一实验中,滴定 30.00 mL 标准 Ni^{2+} 溶液需 39.30 mL $0.013\ 00\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA。试计算原试样中 CN^- 的浓度。

14. 用连续滴定法分析某铁()和铝()溶液。取 50.00 mL 试液缓冲

至 pH 约为 2, 加约 200 mg 水杨酸, 溶解后, 用 $0.04016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定至铁()-水杨酸配合物的红色刚好消失, 需 29.61 ml。然后加入 50.00 ml 同一 EDTA 溶液, 煮沸使铝()全部配合。调节至 $\text{pH} = 5$, 最后用 $0.03228 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁()标准溶液滴定过量 EDTA, 以刚出现试样中铁()水杨酸的红色为终点, 用去 19.03 mL。计算原试样中铁()和铝()的浓度。

15. 称取 0.2438 g 不纯的苯巴比妥($\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$)试样, 在 60 °C 时溶于 100 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中。冷却后, 用醋酸将溶液酸化, 转移进 250 mL 容量瓶, 加入 25.00 mL $0.02031 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液, 稀释至标线, 放置, 直至形成沉淀:



最后, 将溶液用干滤纸过滤。取 50.00 mL 滤液用 10.00 mL $0.01128 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Mg-EDTA 配合物处理, 释出的 Mg^{2+} 在 $\text{pH} = 10$ 时, 用 5.89 mL $0.01212 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液滴定至铬黑 T 终点。计算试样中苯巴比妥的质量分数。(已知 $M(\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3) = 254.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

第十一章 氧化还原反应和氧化还原滴定法

一、内容提要

(一) 本章重点

本章的重点是氧化还原反应的概念;电极电位概念及其应用;氧化还原滴定。

1. 氧化还原反应

(1) 氧化还原反应

氧化还原反应是一类反应物之间有电子交换的反应,其特征是反应物元素的氧化数发生了变化。一个氧化还原反应由氧化反应和还原反应两个半反应(也叫电极反应)组成,其中物质失去电子的反应是氧化反应,物质得到电子的反应是还原反应。

(2) 氧化数

不同元素的原子在组成分子时,由于元素的电负性不同,分子中的电荷分布则会不均匀。氧化数为某元素的原子所具有的形式电荷数。形式电荷数是假设把每个键中的电子指定给电负性大的原子而求得。规定单质中的元素的氧化数为零,氢元素和氧元素的氧化数一般情况下分别为 $+1$ 和 -2 。电负性较大的元素的氧化数为负值,电负性较小的元素的氧化数为正值。在化合物的分子中的各元素的氧化数的代数和为零。这些规则可以计算复杂化合物分子或离子中各元素的氧化数。

(3) 氧化剂和还原剂

在氧化还原反应中得到电子的物质是氧化剂,失去电子的物质是还原剂,反应中氧化剂中的元素的氧化数降低,还原剂中的元素的氧化数升高,并且氧化剂的氧化数降低的总数等于还原剂的氧化数升高的总数。

(4) 氧化还原方程式的配平

氧化还原方程式的配平必须满足两个原则:一是反应前后物质是守恒的;二是反应中氧化剂和还原剂的氧化数的变化的代数和为零。常用两种方法进行:

a. 氧化数法:配平的原则是反应中氧化剂中元素氧化数降低的总数等于还原剂中元素氧化数升高的总数。

b. 离子电子法:配平的原则是氧化剂得到的电子数等于还原剂失去的电子数。此法用于配平在溶液中进行的氧化还原反应。

(5) 氧化还原电对

氧化剂或还原剂各自在反应中与其相应的还原产物或氧化产物所构成的物质对应关系称为氧化还原电对,氧化还原电对中元素氧化数高的物质称为氧化态,氧化数低的物质形态称为还原态。电对表示为:氧化态/还原态。

2. 原电池和电极电位

(1) 原电池

在一定的装置中可以使氧化还原反应的两个半反应在不同的空间位置反应,从而使电子的交换通过外电路完成,将化学能转换为电能。这种装置即是原电池。

原电池可以用符号表示:

(-) 电极 电解质溶液(活度) 电解质溶液(活度) 电极(+)

原电池的电极由于氧化还原电对的不同、结构的不同可以分为以下几种结构:金属—金属离子电极、气体—离子电极、均相氧化还原电极和金属—金属难溶盐电极。

(2) 电极电位和标准电极电位

当金属在溶液中形成双电层时,会使金属与溶液之间产生一个电位差,这个电位差称为金属电极的电极电位。由于单个电极的电极电位是无法测量的,所以实际测量时以一个标准的氢电极为参考进行测量,得到被测电极与标准氢电极的电位差,这个电位差称为被测电极的电极电位,如果被测电极也处于标准态时,测得的电极电位即称为被测电极的标准电极电位。

标准电极电位与电池的电动势可以以下列式子表示:

$$E = \varphi_{+} - \varphi_{-}$$

式中 E —— 标准电池电动势;

φ_{+} , φ_{-} —— 是正负极的标准电极电位。

(3) 非标准态电极的电极电位

当电极反应中的物质不处于标准态时,其电对的电极电位可以根据能斯特方程式进行推算:

$$= \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{Ox})/c]^a}{[c(\text{Red})/c]^a}$$

式中对数项中的分式的分子项为电对的氧化态物质的活度;分母项为还原态物质的活度,当电对物质在溶液中的浓度很小时,可以用其浓度代替活度进行计算。

当反应为常温时,能斯特方程可以改写为

$$= \varphi^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[c(\text{Ox})/c]^a}{[c(\text{Red})/c]^a}$$

应用能斯特方程式的规则:

a. 式中的氧化态和还原态是以电极反应为依据确定,即电极反应式中电对的氧化态及其与之相关的物质都要在式中的对数项中表示出来。同样还原态及其相关物质也要在对数项中表示出来。

b. 如果有气体物质,则以其分压表示。

c. 如果有纯液体、固体、或者反应前后浓度(活度)几乎不发

生变化(变化可以忽略不计)的物质的浓度(活度)表示为 1。

根据能斯特方程式可知,当电对的氧化态、还原态浓度(活度)发生变化时,电极的电极电位发生变化。所以当溶液中出现影响电对物质的浓度(活度)的情况时,如沉淀反应、络合反应,其他的氧化还原反应等,电极的电极电位就会发生相应的变化,这种变化可以用能斯特方程进行计算来得到。

在电极电反应式中,如果除了有电对的氧化态和还原态物质以外还有其他物质出现,而这些物质的浓度(活度)由于某种原因而发生改变时,也会改变电极的电极电位。如有 H^+ 出现在电极反应中的电对,其电极电位会受到溶液酸度的影响;有 Cl^- 出现的电极的电极电位会受到 Ag^+ 的影响。这些影响的结果也可以用能斯特方程式计算出来。

(4) 电极电位的应用

电极电位的数值表示了电对物质在发生转变时(即发生电极反应时)获得或失去电子的能力。氧化还原反应的两个电极反应中的电对的这种能力存在差异是反应进行的根本原因。

利用电极电位有大小可以进行以下工作:

- a. 判断氧化剂、还原剂的相对强弱。
- b. 判断氧化还原反应是否能够在给定的条件下进行。
- c. 计算氧化还原反应的平衡常数。
- d. 判断氧化还原反应进行的次序。
- e. 选择适当的氧化剂或还原剂。
- f. 测定某些常数。

(5) 元素电位图

将某一元素的相关电对的电极电位按照一定顺序排列起来得到的关系图,称为元素的电势图。常用的标准电极电位图可以判断某种物质在水溶液中能否发生歧化反应。可以根据已知的电对的标准电极电位,计算出未知电位的电对的标准电极电位。

3 氧化还原滴定法

利用氧化还原反应进行的容量分析方法称为氧化还原滴定法。

(1) 条件电位

在实际反应中,由于浓度与活度的差异、与电极反应相关的物质的副反应的发生,使电对的电极电位发生了变化,在考虑了这些变化后,得到的经过修正的标准电极电位称为条件电位,即在特定的条件下,电对的氧化态物质和还原态物质的浓度(不是活度)为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,而且校正了各种因素的影响后的实际电位即为条件电位。

(2) 氧化还原滴定曲线

氧化还原滴定以标准溶液的加入量(体积)为横坐标,以被测溶液的电位为纵坐标作图得到的曲线称为氧化还原滴定曲线。氧化还原滴定曲线描述了滴定过程中溶液电位随标准溶液用量而变化的情况。

氧化还原滴定曲线可以分为 4 个部分,各部分的电位可以根据参加反应的物质的浓度进行计算。

a. 未加入标准溶液时的电位。这时应该用被滴定溶液进行推算,但由于这时的电对浓度情况无法确定,所以无法计算。

b. 未达到计量点以前溶液的电位。这个阶段可以根据反应的关系计算氧化剂或还原剂的电对在被滴定溶液中的浓度,利用能斯特方程式求得。

c. 计量点时的电位。利用当标准溶液与被测溶液恰好完全反应时,两电对的电极电位相等的关系求得。

d. 滴入过量的标准溶液时的电位。用过量的标准溶液浓度进行计算求得。

(3) 指示剂

选择指示剂的原则是:当认为滴定反应定量完成时,标准溶液

才与指示剂作用。指示剂分为三类:第一类是氧化还原指示剂,选择时要求指示剂的变色点电位应在滴定的突跃范围之内;第二类是自身指示剂,利用标准溶液或被测溶液本身的颜色变化来指示滴定终点;第三类是特殊指示剂,滴定时利用标准溶液与其他物质发生的非氧化还原反应的颜色变化来指示滴定终点。

(4) 常见的氧化还原滴定法

常见的氧化还原滴定方法一般是以标准溶液的名称命名的:

- a . 高锰酸钾法
- b . 重铬酸钾法
- c . 碘量法

(二) 本章难点

- 1 . 原电池的形成。
- 2 . 影响电极电位的因素。
- 3 . 氧化还原滴定曲线的计算。

二、典型题解析

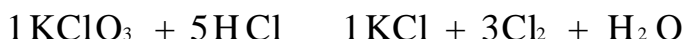
例 11 .1 配平下列氧化还原方程式:



分析 反应中的 KClO_3 的氯元素的氧化数降低 5, 而 HCl 中的氯元素的氧化数升高 1, 所以使氧化剂和还原剂的氧化数变化相等时须在 KClO_3 前配系数 1, 而在 HCl 前配系数 5, 其相应产物都是氯的原子(结合成 Cl_2 分子)。当 KClO_3 被还原为 Cl_2 时, 其化学式中的氧元素全部生成 H_2O 。 HCl 既要参加氧化还原过程, 又要提供生成 H_2O 所需的 H^+ , 这样就有一部分的 HCl 并未被氧化而生成 KCl 。所以, 配平时第一步先将氧化剂和还原剂的氧化数变化配平, 第二步根据生成水的分子时, 确定未发生氧化数变化的

HCl 的数目,最后配平方程式。

解 第一步:



第二步:



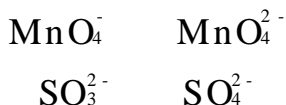
【评注】 在本例中,氯元素既是氧化剂的成分,又是还原剂的成分,在考虑其氧化数变化时应该将其看成两种元素之间的反应,分别确定氧化剂和还原剂的数量,然后配平。

例 11.2 用离子电子法配平下列反应方程式

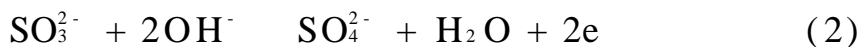


分析 离子电子法配平时,先将构成反应的两个半反应分别配平,配平时,如果在酸性条件下,可以用 H_2O , H^+ 来调整半反应两边的氢氧原子个数,而在碱性溶液中,可以用 H_2O 和 OH^- 来调整氢氧原子个数。然后给两个半反应分别乘以相应的系数,使氧化剂得到的电子数等于还原剂失去的电子数,最后将两个半反应相加得到配平了的反应方程式。

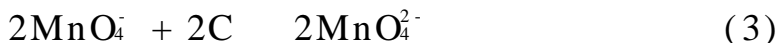
解 将此反应拆成两个部分



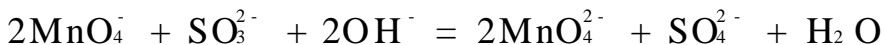
分别将其配平



式(1) $\times 2$



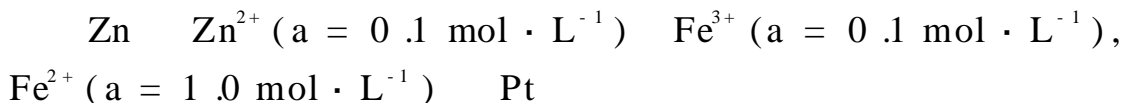
式(3) + 式(2) 得配平的方程式



【评注】 离子电子法配平方程式可以没有完整的反应物和生成物,由

于在溶液中进行,所以可以根据溶液来补齐。

例 11.3 计算下列原电池的电动势



分析 原电池的电动势等于电池正极的电极电位减去负极的电极电位。本例中首先分别求得原电池的两电极的电极电位,然后相减。由于两电极都未处于标准状态,所以须利用能斯特方程式分别求两电极的实际电极电位,再求电动势。

解 查表得电对 Zn^{2+}/Zn 的标准电极电位为

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.760 \text{ V}$$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的标准电极电位为

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.771 \text{ V}$$

当电池中 Zn^{2+} 的活度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,电对 Zn^{2+}/Zn 的电极电位为

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1 = \\ -0.760 + (-0.0296) = -0.790 \text{ (V)}$$

电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电极电位为

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.0592 \lg \frac{0.1}{1.0} = \\ 0.771 - 0.0592 = 0.712 \text{ (V)}$$

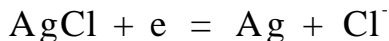
所以电池的电动势为

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \\ 0.712 - (-0.790) = 1.50 \text{ V}$$

【评注】 实际的电池的电极的电极电位常常不是标准电极电位,所以须根据能斯特方程式,计算出实际的电极电位,然后求出电动势。电动势的值始终为正值,即用正极的电极电位减去负极的电极电位。

例 11.4 已知电对 Ag^+/Ag 的标准电极电位 $= 0.799 \text{ V}$, 求电对 AgCl/Ag 的标准电极电位。

分析 电对 AgCl/Ag 的电极反应是



根据能斯特方程式的规则,电对 AgCl/Ag 的标准电极电位应该是 Cl^- 的活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的电极电位。电极反应式中 AgCl 和 Ag 的浓度在反应前后并不发生变化,它们的活度可以看成 1 代入能斯特方程式进行计算。这样电对的电极电位的变化取决于 Cl^- 的活度。电对中真正得到电子的是 Ag^+ , 那么电对的标准电极电位可以看成是从 Ag^+/Ag 变化而来,即在 Cl^- 存在时,且其活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 Ag^+/Ag 。 Ag^+ 的浓度(活度)可以根据溶度积原理求得,代入能斯特方程式即可计算出电对 Ag^+/Ag 在 Cl^- 的活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的电位,这个电位值即是 AgCl/Ag 。

解 设 Ag^+ 的活度为 a_{Ag^+} , Cl^- 的活度为 a_{Cl^-}

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0592 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

因为

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$$

所以

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}}$$

那么

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0592 \lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}}$$

查表得 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$

这时令 $a_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入上式:

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.0592 \lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}} = \\ &0.799 + 0.0592 \lg \frac{1.77 \times 10^{-10}}{1} = 0.222 \text{ V} \end{aligned}$$

【评注】 从 Ag^+/Ag 求算 AgCl/Ag 的过程可以看成是电对 Ag^+/Ag 的电极电位受到了 AgCl 的沉淀溶解平衡的影响,并且这时的 Cl^- 的活度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此推理,金属与其难溶盐组成的电对的标准电极电位都可以用此法求出。

例 11.5 已知 $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-} = 0.560 \text{ V}$, $\text{I}_2 / \text{I}^- = 0.535 \text{ V}$, 判断下列反应:



(1) 在标准状态下是否能自发进行?

(2) 若其他物质浓度不变, 如何改变溶液的 pH 值, 可以使上述反应向逆反应方向进行?

(3) 若其他物质的浓度不变, 如何改变 I_2 的浓度, 可以使上述反应向逆反应方向进行?

分析 (1) 在标准状态下的反应进行的方向可以直接用两电对的标准电极电位() 进行判断。

(2) 改变 pH 值可以改变电对 $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ 的电极电位, 当由于 pH 值的降低使电对的电极电位低于 I_2 / I^- 电对的标准电极电位时, 反应即可向逆反应方向移动。

(3) 对于电对 I_2 / I^- 来说, 增大 I_2 的浓度即可以增加电对的电极电位, 当 I_2 / I^- 的电位由于 I_2 的增大而大于 $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ 电对的电极电位时, 反应就会向逆反应方向进行。

解 (1) 因为 $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-} > \text{I}_2 / \text{I}^-$, 所以 AsO_4^{3-} 可以将 I^- 氧化生成 AsO_3^{3-} 和 I_2 , 所以在标准状态下, 反应可以向正反应方向进行。

(2) 在给定的条件下, 电对 I_2 / I^- 的电极电位为 $= 0.535 \text{ V}$, 设 H^+ 的浓度为 $c(\text{H}^+)$, 反应处于平衡状态, 则有

$$\begin{aligned} \text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-} &= \text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c_{\text{AsO}_4^{3-}} c_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{AsO}_3^{3-}}} \\ 0.535 &= 0.560 + \frac{0.0592}{2} \lg c_{\text{H}^+}^2 \end{aligned}$$

所以 $\lg c_{\text{H}^+}^2 = -0.845$

即 $\text{pH} = 0.423$ $c_{\text{H}^+} = 0.378 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

结论 当溶液的 pH 值大于 0.423, 即 H^+ 浓度小于

0.378 mol · L⁻¹ 时, 所给反应即会向逆反应方向进行。

(3) 只改变 I₂ 的浓度使反应达到平衡状态时, 则有

$$I_2/I^- = AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} = I_2/I^- + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{a_2}{a^-}$$

就是
$$0.560 = 0.535 + \frac{0.0592}{2} \lg a_2$$

所以
$$a_2 = 6.99 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

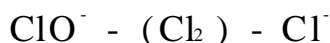
结论 在给定的条件下, I₂ 的浓度大于 6.99 mol · L⁻¹ 时, 反应即会向逆反应方向进行(注意: I₂ 的水溶液浓度并不一定能达到这样大)。

【评注】 反应的氧化剂和还原剂在一定条件下是相对固定的, 但如果改变条件则有可能使其反应的方向发生变化。当两电对的物质相遇时, 高电极电位电对的氧化态物质可以将低电极电位电对还原态物质氧化, 分别生成各自电对还原态物质和氧化态物质, 否则反应则无法进行。

例 11.6 根据在碱性溶液中, 氯元素的电势图, 分析哪些物质在水溶液中能发生歧化反应, 而那些物质间发生歧化反应的逆反应。写出相应的反应方程式。

分析 当物质在电势图中与左右相邻的物质组成的两个电对的电极电位是右边电对的电极电位大于左边电对的电极电位时, 则该物质在高电极电位电对中作为氧化态物质, 在低电极电位电对中却又作为还原态物质, 因此会发生反应而生成各自电对的还原态物质或氧化态物质, 结果使同一种元素的氧化数一部分升高, 而另一部分降低, 即发生歧化反应。相反在元素电势图中某物质与两相邻的物质组成两个电对, 其中左边电对的电极电位大于右边电对的电极电位时, 该物质将会作为两电对的氧化还原反应的共同产物, 即两电对之间会发生歧化反应的逆反应。

解 由氯元素的电势图知, 作为电对的共同物质, 且右边电对的电极电位大于左边电对的电极电位的物质组有



所以 ClO_3^- 可以发生歧化反应,反应式



ClO_2^- 可以发生歧化反应,反应式



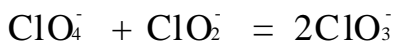
Cl_2 可以发生歧化反应,反应式



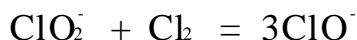
又据元素电势图,可以发生歧化反应的逆反应的物质对是



反应式

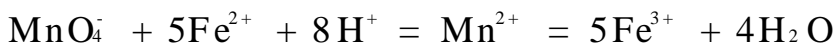


反应式



【评注】 元素电势图直观明确的表示了某元素的各个氧化态之间的电对和电位关系,反应时仍根据电对的电位高低关系判断反应进行的方向和产物。

例 11.7 计算下列反应的平衡常数,并判断反应进行的程度



分析 氧化还原反应进行的程度可以用反应的平衡常数来衡量,平衡常数决定于两电对的电极电位的差异。在 298 K 时,反应的平衡常数由下式决定:

$$\lg K = \frac{n_1 n_2 (\varphi_+ - \varphi_-)}{0.0592}$$

式中 n_1, n_2 —— 两电对的电子转移数;

φ_+, φ_- —— 两电对的标准电极电位。

已知两电对的 就可以求算反应的平衡常数。

解 查表得

$$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1.507 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0.771 \text{ V}$$

$$\lg K = \frac{n_1 n_2 (\varphi_+ - \varphi_-)}{0.0592} = \frac{1 \times 5 (1.507 - 0.771)}{0.0592} = 62.2$$

所以 $K = 1.58 \times 10^{62}$

此反应的平衡常数很大,反应进行得很完全。

【评注】 此题代表了一般的氧化还原反应的平衡常数的计算。计算过程表明,当两电对的 差异越大,则反应进行得越彻底。

例 11.8 计算在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸中,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液的化学计量点的电位,并选择合适的指示剂。

分析 在化学计量点时,参加反应的两电对的电极电位相等,即反应处于平衡状态。计算时,可以分别列出两电对的电极电位的能斯特方程式,然后联立求解。这时可以认为氧化剂的加入量与还原剂相同,并且生成了相应的氧化数形态。就是氧化剂电对的还原态物质与还原剂电对的氧化态物质的浓度相对应,同理氧化剂电对的氧化态物与还原剂电对的还原态物质的浓度也相对应。将相应的关系联立后即可求导化学计量点时的电位,根据此电位选择合适的指示剂。

解 设化学计量点时的电位为 ,则有

$$\begin{aligned} &= \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} = \\ &\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{\alpha_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{\alpha_{\text{Cr}^{3+}}^2} \\ &= \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + 0.0592 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (2)$$

因为 $c_{\text{Fe}^{3+}} = 3c_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{0.1000}{6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 $6c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = c_{\text{Fe}^{2+}}$, $c_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

给式(1) 两边分别乘以 6 然后与式(2) 相加:

$$7 = 6 c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}/c_{\text{Cr}^{3+}} + \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + 0.0592 \lg \frac{c_{\text{H}^+}^{14}}{2c_{\text{Cr}^{3+}}^2} \quad (3)$$

查表得

$$c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}/c_{\text{Cr}^{3+}} = 1.33 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.771 \text{ V}$$

代入式(3)

$$7 = 6 \times 1.33 + 0.771 + 0.0592 \lg \frac{1}{2 \times \frac{0.1000}{6}}$$

所以 $\quad \quad \quad = 1.26 \text{ V}$

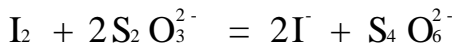
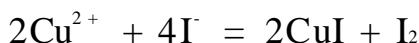
选择指示剂的 $\quad \quad$ 应接近 1.26 V , 所以选硝基邻二氮杂苯为宜。

【评注】 此例的关键是在化学计量点时, 两电对的电极电位相等, 并且氧化剂和还原剂的浓度之间的关系。

例 11.9 某铜锌合金 0.2000 g 溶于浓 H_2SO_4 , 中和过量的硫酸后, 加入过量的 KI 溶液, 反应完成后, 用 H_2SO_4 再调至弱酸性, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 22.50 mL 滴定至终点, 求铜锌合金的组成。

分析 铜锌溶解后得到相应的盐, 其中 Cu^{2+} 可以和 KI 反应生成单质碘。用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的碘。可以根据反应过程的关系得到 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和铜的物质的量的定量关系求铜的物质的量、铜的质量, 最后得到铜锌合金的组成。

解 根据反应式



知 $1 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$ 相当于 1 mol Cu^{2+}

所以 Cu^{2+} 的物质的量为

$$22.50 \times 10^{-3} \times 0.1000 = 2.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

则 Cu 的质量为

$$2.250 \times 10^{-3} \times 63.55 = 0.1430 \text{ g}$$

那么铜锌合金含铜

$$\frac{0.1430}{0.2000} \times 100\% = 71.50\%$$

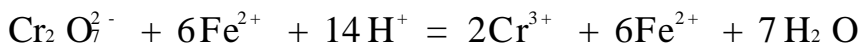
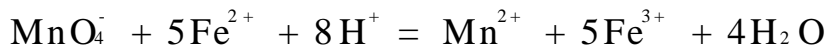
合金中含锌 $1 - 71.50\% = 28.50\%$

【评注】 本例的关键是根据一系列反应得到标准物质与被测物质之间的定量关系。

例 11.10 含铬的钢样 1.360 g , 氧化处理成溶液, 加入 30.00 mL 浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 标准溶液后, 用浓度为 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液 21.05 mL 滴定至终点, 求钢样的含铬量。

分析 钢样中的铬处理成溶液后被氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 用过量的 FeSO_4 溶液与之反应, 然后用 KMnO_4 滴定过量的 FeSO_4 。要注意的是, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 FeSO_4 反应的物质的量定量关系是 $1:6$, 而 KMnO_4 与 FeSO_4 反应的物质的量的关系是 $1:5$ 。先求出与 KMnO_4 溶液反应后剩余的 FeSO_4 的体积数, 然后求算所反应的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 进一步求得 Cr 的质量, 最后得到钢样的含铬量。

解



与 KMnO_4 反应的 FeSO_4 溶液的体积为

$$\frac{0.0200 \times 5 \times 21.05}{0.1000} = 21.05 \text{ mL}$$

所以与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应的 FeSO_4 溶液的体积为

$$30.00 - 21.05 = 8.95 \text{ mL}$$

则 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的物质的量为

$$\frac{8.95}{6} \times 0.1000 \times 10^{-3} = 1.49 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Cr^{2+} 的质量为:

$$2 \times 1.49 \times 10^{-4} \times 51.996 = 0.0155 \text{ g}$$

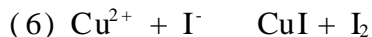
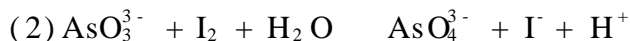
那么钢样中的含铬量为

$$\frac{0.0155}{1.36} \times 100\% = 1.14\%$$

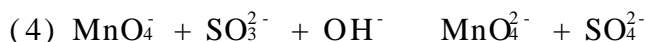
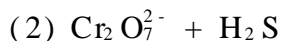
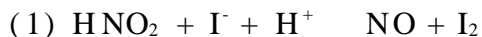
【评注】 本例是一个典型的返滴定过程。关键是氧化剂的总和与还原剂的总和彼此相当。计算时须注意不同反应之间的定量关系。当然此例也可以将所有参与反应的氧化剂和还原剂按氧化还原反应的基本单元换算后进行计算。

三、习 题

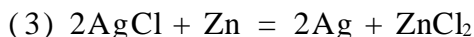
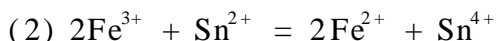
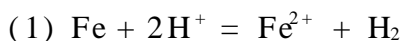
1. 用氧化数法配平下列氧化-还原反应方程式:



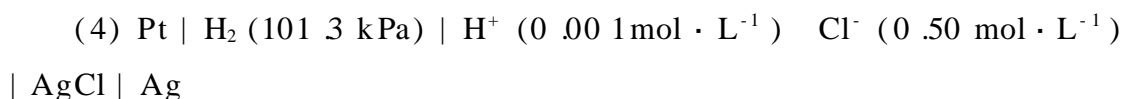
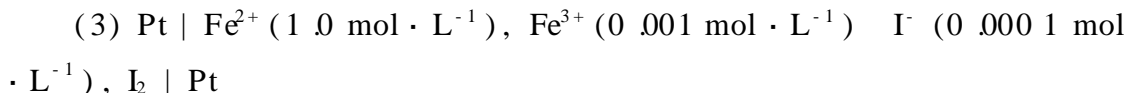
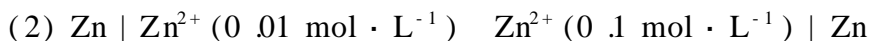
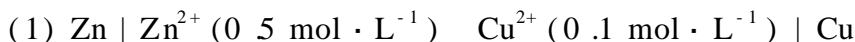
2. 用离子电子法配平下列氧化还原反应方程式:



3. 根据下列氧化还原反应设计原电池, 写出在标准状态下的电池符号。

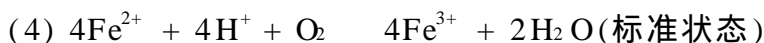
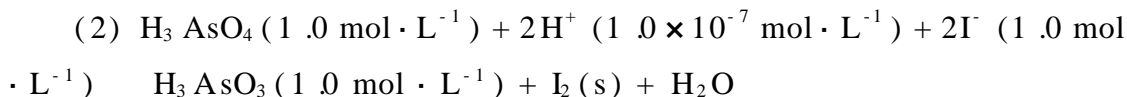
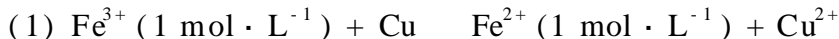


4. 计算下列电池的电动势:



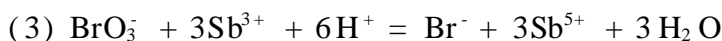
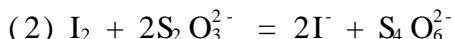
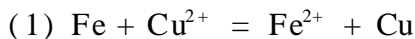
5. 已知电对 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ 的标准电极电位为 0.2676 V 伏, 求电对 Hg^+/Hg 在 Hg^+ 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的电极电位。

6. 判断下列氧化还原反应能否进行:

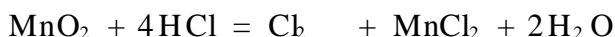


7. 根据标准电极电位表中的数据, 画出锰元素的元素电势图, 并判断哪些物质能够发生歧化反应, 并写出其反应方程式。

8. 利用标准电极电位, 判断下列反应进行的程度:



9. 若使下列反应发生, 则需盐酸的最低浓度为多少?



10. 有一 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的混合物 0.1500 g, 将其中的铁还原后, 用浓度为 $0.01015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液滴定, 用去 KMnO_4 溶液 9.51 mL, 求

混合物中的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的质量分数。

11. 含有非还原性杂质的 KI 试样 0.6000 g, 用过量的 0.2134 g 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 处理后, 将溶液煮沸, 除去析出的碘, 然后加入过量的 KI 溶液, 析出的碘需用浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 10.50 mL 滴定至终点, 求原试样中 KI 的质量分数。

12. 利用原电池测定溶液积常数, 已知原电池

$(-)\text{Ag} | \text{Ag}^+ (0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Ag}^+ (0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Ag}(+)$, 向负极溶液中加入 NaCl 溶液, 使其生成 AgCl 溶液, 并使 Cl^- 的浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 25℃ 时, 测得电池的电动势为 0.4589 V, 求 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 。

13. 计算反应 $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 达到平衡时, 当溶液的 $\text{pH} = 7.0$, $c(\text{Br}_3^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Br}^-) = 0.70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时溶液中 Br_2 的浓度。

14. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测铁, 若称样量为 1.0000 g, 为使滴定时标准溶液的消耗量恰好为样品中的铁的质量分数的 100 倍, 求标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 总液的物质的量浓度。

15. 含 FeC_2O_4 的样品 0.5000 g, 须用 KMnO_4 溶液 25.00 mL 滴定至终点, 而所用体积的 KMnO_4 溶液又恰好与 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液 22.00 mL 完全反应, 求原试样中 FeC_2O_4 的质量分数。

16. 已知电对 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$ 的标准电极电位 $\varphi^\ominus = -0.763 \text{ V}$, 配合物 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ 的稳定常数为 5×10^6 。求电对 $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$ 的标准电极电位。

17. 一含有 PbO 和 PbO_2 的样品 1.200 g, 用 20.00 mL $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 处理, PbO_2 被还原成 Pb^{2+} 。溶液用氨水中和后, 使所有的 Pb^{2+} 沉淀为 PbC_2O_4 , 过滤后将滤液酸化, 用 10.00 mL $0.04000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定至终点。沉淀用酸溶解后, 用同样的 KMnO_4 溶液 30.00 mL 滴定至终点, 求试样中 PbO 和 PbO_2 的质量分数。

第十二章 电位分析法

一、内容提要

(一) 本章重点

本章的重点是直接电位法和电位滴定法的基本原理。

1. 电位分析法基本原理

电位分析法是能斯特方程式在分析化学中的一个典型应用。能斯特方程式描述了电极反应的电对物质活度(浓度)与电极电位之间的关系。因此可以通过电极电位的测量来测定相应物质的活度(浓度)。

由于单个电极的电极电位是无法测量的,所以测量时将被测电极与参比电极构成一个原电池,测量原电池的电动势 E , 然后根据原电池电动势与两电极的电极电位的关系 $E = \varphi_{+} - \varphi_{-}$ 求得测量电极的电极电位(相对)值,然后求得相关物质的浓度。

2. 电极种类及其电位

(1) 参比电极

在测量过程中,其电极电位保持不变的电极。

常用的参比电极有甘汞电极和银 - 氯化银电极等。

a. 甘汞电极

电极反应



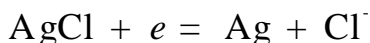
电极电位

$$= \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} - 0.0592 \lg c(\text{Cl}^-)$$

温度一定时,甘汞电极的电极电位决定于其内参溶液的 Cl^- 活度,内参比液的 Cl^- 活度一定,则甘汞电极的电极电位一定,不随被测溶液的离子浓度而变化。

b. 银-氯化银电极

电极反应



电极电位

$$= \text{AgCl}/\text{Ag} - 0.0592 \lg c(\text{Cl}^-)$$

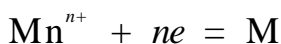
银-氯化银电极的电极电位与甘汞电极的电位相似,也取决于其内参比溶液的 Cl^- 的活度。

(2) 指示电极

测量时,电极电位会受到溶液中某种离子活度影响的电极。

a. 第一类电极(金属与其盐溶液)

电极反应



电极电位

$$= \quad + \frac{0.0592}{n} \lg a_{\text{Mn}^{2+}}$$

b. 第二类电极(金属与其难溶盐)

电极反应



电极电位

$$= \quad + \frac{0.0592}{n} \lg c^m(\text{X}_n^{n-})$$

c. 第零类电极(将铂、金等惰性电极浸入含有氧化还原电对的溶液中构成的电极)

电极反应



电极电位

$$= \quad + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_{M^{m+}}}{a_{M^{(m-n)+}}}$$

3. 离子选择性电极

离子选择性电极是指示电极的一种,其电极电位高低主要决定于其敏感膜的膜电位。膜电位与相关敏感离子活度(浓度)之间存在函数关系。

若离子选择性电极敏感的是阳离子,则膜电位与离子的活度关系为

$$= K + \frac{0.0592}{n} \lg c$$

若离子选择性电极敏感的是阴离子,则膜电位与离子的活度关系如下

$$= K - \frac{0.0592}{n} \lg c$$

当离子选择性电极制成后,电极的电位变化取决于膜电位的变化,因此上述式子也可以看成是电极的电位与溶液中敏感离子活度(浓度)的关系。

4. 直接电位法

利用离子选择性电极的电极电位与敏感离子的活度间的关系,与一参比电极构成原电池,通过测定原电池的电动势,求得敏感离子的浓度。

a. 比较法:选一标准溶液在与被测溶液同样的电池中进行测量,通过下列两式联立求解:

$$E_s = K_s \pm \frac{0.0592}{n} \lg c_s$$

$$E_x = K_x \pm \frac{0.0592}{n} \lg c_x$$

式中 E_s , E_x ——用标准溶液和被测溶液测得的电动势,

$$K_s = K_x$$

b. 标准曲线法: 配制一系列浓度梯度的标准溶液, 与被测溶液同时测定电动势值, 然后以浓度的对数值为横坐标, 以电动势值为纵坐标作图, 得到标准曲线。根据被测溶液的电动势值在图中查得 $\lg c_x$, 进而求得 c_x 。

c. 标准加入法: 向被测溶液中加入体积很小的标准溶液, 使溶液的浓度稍有增加, 而体积基本不变。比较标准溶液加入以前和加入以后的电位计算出被测溶液的活度(浓度)

$$c_x = \frac{c_s V_s}{V_x} = [10^{\frac{E}{s}} - 1]^{-1}$$

$$s = \frac{2.303RT}{nF}$$

5. 电位滴定法

离子选择性电极可以测定相关离子的浓度, 所以也就可以指示容量分析的滴定终点。这种方法称为电位滴定法。

电位滴定法可以采用滴定曲线, 滴定曲线的一阶导数, 滴定曲线的二阶导数三种曲线来确定滴定终点。

6. 电导分析法

电解质溶液的导电性可以用电导值来衡量。溶液的电导值的大小与溶液中的离子浓度直接相关。

(1) 电导

电导在数值上等于电阻的倒数:

$$\text{电导} \quad L = \frac{1}{R}$$

电导的单位是西门子(S)。

当导体的横截面积为 1 cm^2 , 长度为 1 cm 时的电导称为导体的电导率, 电导率的单位是 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。若在 1 cm 平行电极间有 1 mol 电解质时, 溶液的导电能力称为摩尔电导率, 单位为

$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 测量分析

测量溶液的电导率可以评价溶液导电能力,确定溶解在溶液中的电解质的相对多少,但不能确定电导率是由哪种离子或物质贡献的。电导测量通常用于评价水质、电导滴定或某些物理化学常数的测定。

(二) 本章难点

本章的难点是离子选择性电极的膜电位产生原理。

二、典型题解析

例 12.1 用玻璃电极与甘汞电极构成下列电池,测量溶液的 pH 值。

(-) 玻璃电极 被测溶液 甘汞电极(+)

用 $\text{pH} = 4.00$ 的标准缓冲液测得电池的电动势为 0.15 V , 若测得两未知溶液的电动势分别为 0.25 V 和 -0.01 V , 求两未知溶液的 pH 值。

分析 玻璃电极是离子选择性电极的一种,它对溶液中的 H^+ 浓度的变化敏感,因为 H^+ 是阳离子,所以玻璃电极的电极电位满足下列式子:

$$E_{\text{玻}} = K + 0.0592 \lg C(\text{H}^+) = K - 0.0592 \text{ pH}$$

当参比电极一定时,可以将其电极电位看作零进行计算。这样根据电池的电动势及参比电极的电极电位求得玻璃电极的电极电位,再利用比较法计算未知液的 pH 值。

解 用 $\text{pH} = 4.00$ 的标准缓冲液测量时的玻璃电极的电极电位为

$$E_s = E_{\text{玻}} - E_{\text{甘}} = 0 - 0.15 = -0.15 \text{ V}$$

当电池的电动势为 0.25 V 时,玻璃电极的电极电位为

$$E_x = E_s - E = 0 - 0.25 = -0.25 \text{ V}$$

将 E_s 和 E_x 代入玻璃电极的电位计算式:

$$E_s = K - 0.0592 \text{ pH}_s$$

$$E_x = K - 0.0592 \text{ pH}_x$$

两式相减,整理后得

$$0.0592 \text{ pH}_x = E_s - E_x + 0.0592 \text{ pH}_s$$

$$0.0592 \text{ pH}_x = -0.15 + 0.25 + 0.0592 \times 4$$

所以 $\text{pH}_x = 5.69$

同理当电池的电动势为 -0.01 V 时,则玻璃电极的电极电位则为 0.01 V,这时

$$0.0592 \text{ pH}_x = E_s - E_x + 0.0592 \text{ pH}_s$$

$$0.0592 \text{ pH}_x = -0.15 - 0.01 + 0.0592 \text{ pH}_s$$

$$\text{pH}_x = 1.30$$

【评注】 离子选择性电极的电极电位与敏感离子的活度相关,当题中给出电动势时,应注意根据电池的电极关系求得玻璃电极的电位,然后进行求算。

例 12.2 在 25℃ 时测定 F^- 离子浓度时,在 100.0 mL F^- 溶液中加入 1.0 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaF 溶液后, F^- 选择性电极的电位减少了 6 mV,求原溶液中 F^- 的浓度。

分析 在未加入标准的 NaF 溶液时的电极的电极电位为 E_x ,而加入标准溶液后由于 F^- 浓度增加, F^- 离子选择性电极的电位就会下降(因为敏感离子是负离子)变为 E_{x+s} ,根据标准溶液加入前和加入后的电极电位的变化即可求出原溶液的浓度。

解 F^- 离子选择性电极在原试液中的电位为

$$E_x = K - 0.0592 \lg c_x$$

当加入 NaF 标准溶液后,电极的电位为

$$E_{x+s} = K - 0.0592 \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s}$$

两式相减

$$= E_x - E_{x+s} = 0.0592 \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x (V_x + V_s)}$$

因为 $V_x \ll V_s$, 所以 $V_s + V_x \approx V_s$, 解上式得

$$c_x = 3.85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【评注】 本例是一个典型的标准加入法的例子。计算时要特别注意电极敏感离子是负离子,其浓度增大时,电极的电位是降低的。

例 12.3 表格中的数据是用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 50.00 mL 某一元弱酸的数据如下:

V / mL	pH	V / mL	pH
0.00	2.90	15.00	7.04
1.00	4.00	15.50	7.70
2.00	4.50	16.00	10.61
4.00	5.05	17.00	11.30
7.00	5.47	18.00	11.60
10.00	5.85	20.00	11.96
12.00	6.11	24.00	12.39
14.00	6.60	28.00	12.57

求该弱酸的浓度和电离常数。

分析 用滴定过程中的 pH 和标准溶液加入量绘出滴定曲线时,曲线的拐点相对应的标准溶液的用量即反应的计量点。这时参加反应的弱酸应该完全被中和,生成相应的盐。若采用二级微商法进行计算则可以省去做图过程,并且可以减少误差。可以根据所给数据求得二级微商,其中二级微商由正变负的区间即包含了计量点(终点)。利用终点区间两侧的二级微商值求得终点时的 pH 值,也可以求得相应的电位值。由于求得了终点,也就是说得到了被测

弱酸的浓度, 因此可以计算中和了部分弱酸时, 被测弱酸的浓度 (分析浓度), 并且根据滴定曲线的数据得知其 pH 值 (即得到离子浓度), 就可以求算其电离常数了。

解 (1) 首先求得滴点的二级微商

NaOH 体积	pH	pH/ V	² pH/ V ²
0 .00	2 .90	1 .10	
1 .00	4 .00	0 .500	
2 .00	4 .50	0 .275	
4 .00	5 .50	0 .140	
7 .00	5 .47	0 .127	
10 .00	5 .85	0 .130	
12 .00	6 .1	0 .245	
14 .00	6 .60	0 .440	
15 .00	7 .04	1 .32	
15 .50	7 .70	5 .40	8 .16
15 .60	8 .24	11 .90	65
15 .70	9 .43	6	- 59
15 .80	10 .03	2 .9	- 31
16 .00	10 .61	0 .69	
17 .00	11 .30	0 .3	
18 .00	11 .60	0 .18	
20 .00	11 .96	0 .108	
24 .00	12 .39	0 .045 0	
28 .00	12 .57		

由所给数据可知:终点时标准溶液用量在 15.60 ~ 15.70 mL 之间。在此区间, $\Delta \text{pH} / \Delta V^2$ 每增加 1, 则须加入标准溶液的体积为

$$\frac{15.70 - 15.60}{65 - (-59)}$$

当 $\Delta \text{pH} / \Delta V^2$ 由 65 变为 0 时, 须加入的标准溶液的体积为

$$\frac{15.70 - 15.60}{65 - (-59)} \times (65 - 0) = 0.05 \text{ mL}$$

所以终点时标准溶液的体积为 $15.60 + 0.05 = 15.65 \text{ mL}$

所以弱酸的浓度为

$$c_x = \frac{0.1000 \times 15.65}{50.00} = 0.03130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 当标准溶液加入 10.00 mL 时, 这时弱酸的剩余浓度为

$$\frac{0.03130 \times \left[50.00 - \frac{50.00}{15.65} \times 10 \right]}{50.00 + 10.00} = 9.417 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

同理所生成的酸根的浓度为

$$\frac{0.03130 \times \frac{50.00}{15.65} \times 10}{50.00 + 10.00} = 0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

这时的 H^+ 浓度为 1.413×10^{-6} ($\text{pH} = 5.85$)

由于 H^+ 较少, 所以电离常数为

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} - c_{\text{H}^+}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = \frac{1.413 \times 10^{-6} \times 0.01667}{9.417 \times 10^{-3}} = 2.5 \times 10^{-6}$$

【评注】 本例提供了一个电位滴定的计算过程, 虽然所用的不是电位值而是 pH 值, 但其本质完全相同。

三、习 题

1. 用玻璃电极与甘汞电极组成下列电池:

玻璃电极 / H(= x) 饱和甘汞电极

测量溶液的 pH 值,当用 $\text{pH} = 4.00$ 的标准缓冲液测量时,测得电池的电动势为 0.200 V 。若改用未知溶液测量时,测得电池的电动势为 0.00 V ,求溶液的 pH 值。

2. F^- 离子用下列电池测量: F^- 离子选择电极 | $\text{F}^- (2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 饱和甘汞电极,测得电池电动势为 0.325 V ,若用未知溶液代替电池中的 F^- 离子溶液,测得电池的电动势为 0.340 V ,求未知液中 F^- 的浓度。

3. 用离子选择性电极法测定浓度,用 20.00 mL 的 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K^+ 标准溶液测得 K^+ 选择性电极的电位为 -150 mV 。在加入 2.00 mL 未知样后,测得电极的电极电位变为 -102 mV ,求未知试样中 K^+ 的浓度。

4. 用自动电位滴定法进行测量时,常需得到滴定终点时的电位。若用 AgNO_3 作标准溶液滴定含 Cl^- 的溶液,当 Cl^- 被反应后在溶液中剩余浓度为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时则认为反应恰好达到终点,求终点时 Ag^+ / Ag 电对的电极电位。

第十三章 吸光分析法

一、内容提要

(一) 本章重点

本章的重点是朗伯比耳定律及其应用。

1. 吸收光谱(吸收曲线)

(1) 物质对光的选择性吸收

物质在吸收光时,使物质体系从低能级状态跃迁为高能级状态。物质的能级状态与物质的结构和性质相关,所以当物质一定时,其内部的能级分布也一定,吸收光时也就只吸收特定能量的光。即物质对光的吸收是有选择性的。物质对不同波长光有着不同的吸收能力。

(2) 吸收曲线

以入射光的波长为横坐标,以被测物质对相应波长的光的吸光度为纵坐标做图,得到一条曲线,称为吸收曲线,即吸收光谱。

吸收曲线表明了某物质对不同波长(频率)的光的吸收能力。不同的物质的吸收曲线的形状不同,吸收曲线与物质一一对应。

2. 朗伯-比耳定律

(1) 透光率和吸光度

透光率(T)是光在经过溶液后,透射光(I_t)占入射光(I_0)的比率:

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

吸光度(A)是溶液对光的吸收能力的度量:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T} = -\lg T$$

(2) 朗伯-比耳定律

朗伯-比耳定律描述了物质吸收光时的定量关系:当一单色光射入溶液时,溶液中的溶质对光的吸收满足下列式子:

$$A = a b c$$

式中 A 为吸光度; a 为该质的吸光系数; b 为光所经过的液层厚度; c 为溶液的浓度。

吸光度的大小说明了物质对光的吸收程度,根据朗伯比-耳定律,在一定条件下,溶液的浓度越大,则对光的吸收程度越大。

摩尔吸光系数:当吸光溶液的液层厚度为 1 cm,溶液浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸光物质对某一单色光的吸光度。表示为 。

3. 显色反应

为了使许多颜色较浅,吸光系数小的物质的测量的灵敏度提高,可以采用一定的化学反应(显色反应)使被测物质转化为颜色较深的有色物质,再进行有色物质吸光度的测量。显色反应满足以下几个条件:(1) 定量进行;(2) 选择性好;(3) 灵敏度高;(4) 生成的有色物质具有一定的稳定性。

控制适当的条件,可以使显色结果满足测量的要求,这些条件包括显色时间、显色剂的用量、溶液的酸度和温度等。一般可以利用实验来确定。

4. 光度测量的误差

(1) 读数误差

实际测量时,仪器读数误差一定,由此误差引起的测量结果(浓度)误差在溶液的吸光度为 0.434 3 时最小,这时溶液的透光

率为 36.8%。

(2) 偏离吸收定律引起的误差

如果入射光的单色性不好、溶液浓度过大、溶液对光产生反射、散射等都会使吸收情况不符合朗伯比耳定律,因此产生误差。

(3) 仪器误差

由于仪器的精度、稳定性、及杂散光引起的误差。

5. 测量条件

测量时在确定了适当的显色反应和显色条件后, 还须选择适当的光度测量条件:

(1) 入射光的波长

以所选波长的光有较高的吸收灵敏度和较低的干扰为原则。

(2) 吸光度范围

通过调节浓度, 选择不同厚度的比色杯使测得的吸光度在 0.2 ~ 0.8 之间。这样所产生的误差可以满足一般的测量要求。

(3) 参比溶液

被测溶液的吸光度与参比溶液的吸光度之差是被测组分或有色物质的真实吸光度。参比溶液是不含被测物质的“被测溶液”。

6. 测量方法

(1) 定性测量

利用物质都有其特定形状的吸收曲线, 用标准物质和被测物质的吸收曲线对比进行定性。

(2) 定量测量

a. 比较法: 选一浓度(c_s) 与被测溶液浓度(c_x) 相近的标准溶液与被测溶液在同样的条件下, 测定两者的吸光度, 得到

$$A_s = b c_s$$

$$A_x = b c_x$$

两式相除则

$$c_x = \frac{A_x \cdot c_s}{A_s}$$

b. 标准曲线法: 配制一系列不同规定的标准溶液, 与被测溶液在相同的条件下测量它们的吸光度, 然后做出标准曲线。根据被测溶液的吸光度在曲线上查得其浓度。

(二) 本章难点

本章的难点是朗伯比耳定律数学表达式的建立。

二、典型题解析

例 13.1 浓度为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液在 2.0 cm 的比色杯中的透光率为 32.3%, 若将比溶液稀释一倍时, 则其在 1.0 cm 的比色杯中的透光率为多少?

分析 在一定条件下, 溶液的吸光度与其浓度和溶液厚度成正比, 符合朗伯一比耳定律, 但是却不与溶液的透光率成正比。所以当溶液的浓度变化时, 应先求得原溶液的吸光度, 然后计算当浓度变化和液层厚度变化时产生的吸光度变化结果, 最后换算求得稀释后的溶液透光率。

解 原溶液的吸光度为

$$A_1 = -\lg T = -\lg 0.323 = 0.491$$

当溶液稀释 1 倍时的吸光度为

$$A_1 = \frac{A_1}{2} = \frac{0.491}{2} = 0.246$$

当比色杯从 2.0 cm 变为 1.0 cm 时, 溶液的吸光度为

$$A_1 = \frac{A_1}{2} = \frac{0.246}{2} = 0.123$$

所以溶液稀后在 1.0 cm 的比色杯中的透光率为

$$\lg T = -A = -0.123$$

即

$$T = 0.753 = 75.3\%$$

【评注】 此例的关键是溶液浓度与透光率和吸光度及液层厚度的关系不同,溶液浓度不与溶液的透光率成正比,而与溶液的吸光度及液层厚度成正比。

例 13.2 在某单色光入射时,某化合物的摩尔吸收系数为 $2.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若欲配制 10 升该化合物溶液,并且使该溶液稀释 200 倍后在 1.0 cm 比色杯中的吸光度为 0.660,如果化合物的分子量为 275,则需称多少克该化合物?

分析 根据朗伯比耳定律由摩尔吸收系数、比色杯中的厚度(即液层厚度)和稀释倍数求得所配制溶液的浓度,然后根据溶液体积和化合物的摩尔质量求得要称量的质量。

解 稀释后的溶液的浓度根据朗伯-比耳定律: $A = bc$
有

$$c = \frac{A}{b} = \frac{0.660}{2.0 \times 10^5 \times 1} = 3.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以需化合物的质量为

$$3.3 \times 10^{-6} \times 10 \times 275 \times 200 = 1.815 \text{ g}$$

【评注】 本例直接利用摩尔吸收系数的概念进行计算,注意溶液的稀释的倍数。

例 13.3 用邻二氮菲法测 Fe^{3+} 的含量。用浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 标准溶液显色后在 510 nm 波长下,用 1.0 cm 的比色杯测得吸光度为 0.43,若用一未知浓度的溶液在同样的条件下测量测得其吸光度为 0.62,求未知液浓度。

分析 在同样入射光时,同种物质的吸光系数不受浓度的影响。分别列出标准溶液和未知溶液的吸光度与浓度的关系式,然后两式相除,求出未知溶液的浓度。

解 测定标准溶液时有以下关系

$$A_s = bc_s$$

测定未知溶液时则有

$$A_x = bc_x$$

两式相除,整理得

$$c_x = \frac{A_x \cdot c_s}{A_s}$$
$$c_x = \frac{A_x \cdot c_s}{A_s} = \frac{0.62 \times 2.5 \times 10^{-3}}{0.43} = 3.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【评注】 比例用比较法求未知溶液的浓度,是吸光光度常用的方法。

三、习 题

1. 若一溶液的吸光度为 0.390,则其透光率为多少?若将此溶液的浓度增大一倍,则其透光率又为多少?

2. 某一分光光度计读数平均误差 $T = 0.05\%$,求当溶液的透光率分别为 20%,36.8% 和 56.2% 时,测得的浓度的相对误差。

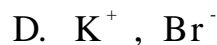
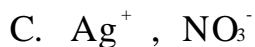
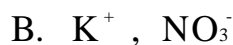
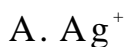
3. 两份某物质的溶液的透光率分别为 20% 和 40%,当两溶液等体积混合时,混和溶液的透光率为多少?

4. 某标准溶液的浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,若在 1 cm 的比色杯中测得其吸光度为 0.463,那么当浓度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在 2 cm 的比色杯中测得的吸光反应为多少?

5. 欲使某样品的溶液用 1 cm 的比色杯测量的吸光度在 0.2 ~ 0.8 之间,若该物质的摩尔吸光系数为 $4.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$,则样品溶液的浓度范围为多少?

6. 浓度为 $0.50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液,经显色后在 600 nm 波长测量,用 2 cm 的比色杯测得其吸光度为 0.690,求有色物质的吸光系数。

7. 从原试液中取出一定体积的溶液稀释后进行测量,用 5 cm 的比色杯在一定波长下测得吸光度为 0.220,若稀释前的溶液在同样的波长下,用 1 cm 的比色杯测得透光率为 36.3%,问原试液被稀释了几倍?



5. 要形成油/水性乳浊液,常用的乳化剂是()。

A. 钾、钠肥皂

B. 钙、镁肥皂

C. 高级醇

D. 石墨

6. 在 293 K 时,反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ 的实验数据如下:

项 目 编 号	$c(\text{NO}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{CO}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$V / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0.10	0.10	0.0050
2	0.20	0.10	0.010
3	0.10	0.20	0.010
4	0.10	0.30	0.015

下列正确的是()



7. 在 CH_3Cl , CO , CO_2 , SO_2 4 种分子中,偶极矩为零的分子是()。



8. 已知反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 平衡常数为 K_1 , 反应 $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ 平衡常数为 K_2 , 在相同的温度下, 反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ 的平衡常数 K_3 为()。



9. 某二元弱酸(H_2A)之 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-4}$, $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-9}$,

则 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{A}$ 溶液之 pH 值为()。

- A. 3 .0 B. 11 .0
C. 6 .0 D. 5 .0

10. 在酒精的水溶液中,存在着如下的力()。

- A. 色散力、取向力
B. 色散力、诱导力、取向力
C. 氢键、色散力、诱导力
D. 氢键、色散力、诱导力、取向力

11. 在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 中, (Co) 的氧化数和配位数分别为()。

- A. +2 和 4 B. +3 和 4
C. +3 和 6 D. +2 和 6

12. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 Fe^{2+} ，用二苯胺磺酸钠作指示剂时，加入 H_3PO_4 的目的是（ ）。

- A. 扩大指示剂的变色范围 B. 缩小指示剂的变色范围
C. 提高 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电位 D. 降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电位

13. 在容量分析中, 滴定管的读数误差为 ± 0.02 ml, 如果要求读数的相对误差不大于 2‰, 则标准溶液用量最少为 ()。

- A. 10 mL B. 20 mL
C. 30 mL D. 40 mL

14. 已知 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.52 \text{ V}$, 则 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ 的数值为()。

- A. 0.36 V
B. 0.26 V
C. 0.16 V
D. 0.43 V

15 .Volhard 法测定 Cl^- 时,如果溶液中没有加有机溶剂,在滴定过程中使结果()。

- A. 偏低
B. 偏高
C. 无影响
D. 正负误差不定

二、填空题(共 20 分)

1. 5.20 g 尿素溶于 100.0 g 水中,则该溶液在标准压力下的沸点为_____,凝固点为_____。(已知 H_2O 的沸点上升常数为 $0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,凝固点下降常数为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

2. 已知 298 K 时 AgCl 的 K_{sp} 为 1.8×10^{-10} ,则在该温度时 AgCl 的溶解度为_____。

3. 质量分数为 0.002% 的 KMnO_4 溶液在 3.0 cm 的吸收池中的透光率为 22%,若将溶液稀释一倍后,该溶液在 1.0 cm 的吸收池的透光率为_____。

4. 有一标准 Fe^{3+} 溶液,其浓度为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,用 1 cm 的比色杯在 420 nm 波长下测得透光率为 35%,则摩尔吸光系数为_____。

5. 324 号元素 Cr 的电子排布式为_____。

6. 对于 BeCl_2 , PH_3 , H_2S , SiH_4 分子,中心原子在成键时以 sp^3 不等性杂化的是_____。

7. 配合物 $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{en})]$ 的名称为_____。

8. 在 25 °C 时用标准加入法测定铜离子浓度。于 100 mL 铜盐溶液中添加 1.0 mL 的 0.1 mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液后,电动势增加 4 mV,则原试样中铜的总浓度为_____。

9. 某铵盐含氮量的测定结果为 $\bar{X} = 21.30\%$; $S = 0.06$; $n = 4$ 。则置信概率为 99% 时平均值的置信区间为_____。(已知 $n = 4$, $f = 3$, $p = 99\%$ 时, $t = 5.84$)

10. 用 EDTA 法测定自来水的硬度时,要求在 pH 值为_____的 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲体系中进行,该滴定的指示剂为_____。

三、计算题(任选 5 道题,共 50 分)

1. 某一含 Na_2CO_3 , NaHCO_3 及惰性杂质的样品 0.6028 g, 加水溶解, 用 $0.2022 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至酚酞终点, 用去 HCl 溶液 20.30 mL, 加入甲基橙, 继续滴定至甲基橙变色, 又用去 HCl 溶液 22.45 mL。求 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的质量分数。

2. 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnCl_2 溶液中通入 H_2S 气体至饱和, 如果加入盐酸以控制溶液的 pH 值, 试计算开始析出 ZnS 沉淀和 Zn^{2+} 沉淀完全时溶液的 pH 值。(已知 $K_{sp}(\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{HS}^-) = 7.1 \times 10^{-15}$ 。)

3. 在 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液中, 加入等体积的 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 的混合溶液, 是否有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? (已知 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $K_f = 2.09 \times 10^{13}$, NH_3 的 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 $K_{sp} = 2.2 \times 10^{-22}$)

4. 称取 1.0000 g 土壤, 经消解处理后制成 100.00 mL 溶液。吸取该溶液 10.00 mL, 同时取 4.00 mL 浓度为 $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的磷标准溶液分别于两个 50.00 mL 容量瓶中显色、定容。在 1 cm 的吸收池中测得标准溶液的吸光度为 0.260, 土壤试液的吸光度为 0.362, 计算土壤试样中磷的百分含量。

5. 298 K 时, 测得下列电池的电动势为 0.728 V。已知 $\text{Ag}^+ / \text{Ag} = 0.80 \text{ V}$, 计算 AgBr 的 K_{sp} 。

(-) $\text{Ag} | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Br}^- (0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad \text{Ag}^+ (1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Ag}(+)$

6. 已知 298 K 时 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓变、标准摩尔熵变分别为 $-110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $197.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $213.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\text{C}(\text{石墨})$ 的标准摩尔熵变为 $5.69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。对于反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$, (1) 试判断该反应在 298 K 时能否自发进行? (2) 反应

在 900 °C 时的标准平衡常数 ?

自测试题二

一、选择题 (每题 1 分, 共 20 分)

1. 以 AgNO_3 与 NaCl 反应生成 AgCl 沉淀, 该沉淀优先选择吸附的离子是()。



2. 难挥发非电解质稀溶液沸点升高的原因在于()。

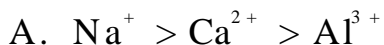
A. 蒸汽压下降

B. 凝固点降低

C. 高分子溶液的保护

D. 渗透压降低

3. 对于 AgI 正溶胶而言, 下列聚沉值顺序正确的是()。



4. 氧化还原指示剂的理论变色范围是()。

A. $\text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

B. $\text{p}K_{\text{HIn}} \pm \frac{0.0592}{n}$

C. ± 1

D. $\pm \frac{0.0592}{n}$

5. 若要使某一沉淀溶解, 必须满足的条件是()。

A. $Q > K_{\text{sp}}$

B. $Q < K_{\text{sp}}$

C. $Q = K_{\text{sp}}$

D. 三种情况均可以

6. KMnO_4 滴定的介质应该是()。

A. 酸性介质

B. 中性介质

13. 有一碱液,可能含有 NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , 今以盐酸滴定之,先以酚酞为指示剂,消耗盐酸的体积为 V_1 ,再以甲基橙为指示剂,消耗盐酸体积为 V_2 ,且有 $V_1 > V_2$,问该碱液的组成为()。

- A. $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ B. $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
C. $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$ D. Na_2CO_3

14. 已知 $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = +1.51 \text{ V}$, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = +0.771 \text{ V}$, $\text{I}_2 / \text{I}^- = +0.535 \text{ V}$, 问以 KMnO_4 滴定 Fe^{2+} , I^- 的混合液,先反应的是()。

- A. Fe^{2+} B. I^-
C. 一起反应 D. 均不反应

15. 对于电极反应 $2\text{H}^+(c) + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2(p)$, 其 Nernst 方程表达式为()。

- A. $= + \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{H}^+)$
B. $= - \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{H}^+)$
C. $= - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{p(\text{H}_2)}{c(\text{H}^+)}$
D. $= - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c(\text{H}^+)}{p(\text{H}_2)}$

16. 离子选择性电极产生电极响应的机理是()。

- A. 氧化还原反应 B. 离子在膜内的扩散
C. 选择性吸附 D. 电性引力

17. BF_3 的杂化类型及空间构型为()。

- A. sp , 直线型 B. sp^2 , 平面三角形
C. sp^3 , 正四面体型 D. 不等性 sp^3 , 三角锥型

18. 砒码生锈属于()。

A. 系统误差

B. 偶然误差

C. 人为误差

D. 过失误差

19. 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} , 以雨过天青苯胺磺酸钠作指示剂, 加入磷酸的目的在于()。

A. 降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ B. 升高 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ C. 降低 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ D. 升高 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

20. $c\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right] = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液对铁的滴定

度为() ($M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g/mol}$, $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.2 \text{ g/mol}$)。

A. 0.007500 g/mL B. 0.002793 g/mL C. 0.002452 g/mL D. 0.01676 g/mL

二、填空题(每题 0.5 分,共 15 分)

1. $\frac{20.00 \times 0.1000 \times 10^{-3} \times 100.09}{0.300} \times 100$ 计算结果的有效数字位数应保留_____位。

2. 误差是测定结果与_____的差,它是测定结果_____度的反映;而偏差则是测定结果与_____的差,它是测定结果_____度的反映。

3. 写出由 NaI 与过量的 AgNO_3 制备的 AgI 溶胶的胶团结构式_____。

4. 计算一组数据: $2.01, 2.02, 2.03, 2.04, 2.06, 2.00$ 的相对标准偏差为_____。

5. 反应 $\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2$ 为基元反应,其反应速率方程式的表达式为_____,该反应的级数为_____。

6. 直接电位法测定采用_____电极和_____电极构成原电池,然后测量原电池电动势,从而求得待测物质含量的。

7. 朗伯-比尔定律的数学表达式为_____。

8. 当测得某溶液的吸光度为 0.100 时, 其透光率 $T =$ _____。
9. 将 NaAc 加入 HAc 到溶液中, 则 HAc 的 _____ 减小, 该效应称为 _____。
10. 计算 Na_2HPO_4 的 H^+ 浓度的最简式为 $c(\text{H}^+) =$ _____。
11. 以 KMnO_4 滴定 H_2O_2 时, 其等物质质量关系为 _____。
12. 判断 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 能否被 NaOH 分步滴定的依据是 _____。
13. 基准试剂可以采用 _____ 法配制标准溶液, 非基准试剂只能采用 _____ 法配制, 而且需要 _____ 过程来确定它的准确浓度。
14. 一个体系在一次变化中, 放热 1 000 J, 环境对体系做功 420 J, 其内能的变化为 _____ J。
15. 在原电池中, 负极发生 _____ 反应。
16. 在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中加入 Br^- , 使之转化为 AgBr 沉淀, 则反应的竞争常数为 _____。
17. $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ 命名为 _____。
18. H_2O 的共轭酸是 _____。
19. 以 HCl 滴定 NaCN 溶液, 已知二者的浓度均为 0.100 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$, 则滴定终点的 $\text{pH} =$ _____。
20. 已知原电池 $(-)\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0.1 \text{ mol/L}) \quad \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol/L}) | \text{Cu}(+)$, $z_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$, $z_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.337 \text{ V}$, 则该电池反应的方程式为 _____, 其电池电动势为 _____ V, 平衡常数 $K =$ _____。

三、判断正误(每题 1 分, 共 10 分)

1. KMnO_4 可以在 HCl 介质中进行。

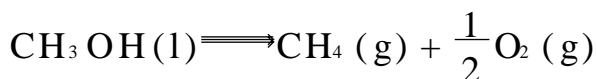
()

- 2 .分析精密度高,准确度不一定高。 ()
- 3 .由于 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) < K_{sp}(\text{AgCl})$, 故 Ag_2CrO_4 的溶解度小于 AgCl 。 ()
- 4 .状态函数仅与过程的始、终态有关,而与途径无关。 ()
- 5 .偶然误差是不可避免的。 ()
- 6 .化学反应速率的质量作用定律是一个普遍规律,适用于任何化学反应。 ()
- 7 .若某一化学反应的 $\frac{Q}{K} > 1$, 则 $G > 0$ 。 ()
- 8 .电子云是高速运动的电子在原子核外所形成的云。 ()
- 9 .酸效应对配合滴定不利,所以滴定体系的 pH 值越高越好。 ()
- 10 .化学平衡常数是化学反应本质决定的,因此与反应的条件无关。 ()

四、计算题 (第一题 5 分,第二到第四题每题 15 分,共 50 分)

1 .称取银合金试样 0 .300 0 g,以 HNO_3 溶解后,加入铁铵矾指示剂,用 0 .100 0 mol/L 的 NH_4SCN 标准溶液滴定,用去 23 .80 mL,计算试样中银的百分含量。(已知: $M(\text{Ag}) = 107 .9 \text{ g/mol}$)

2 .计算下列反应在 298 K 时的 ${}_rG_m$,说明反应的自发性,并计算该反应在 298 K 时的标准平衡常数。



已知:	${}_rH_m$ (kJ/mol)	${}_rS_m$ (J/mol·K)
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	- 238 .6	123 .6
$\text{CH}_4(\text{g})$	- 74 .85	186 .2
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205 .03

3. 若要配制 $c\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right] = 0.1000 \text{ mol/L}$ 的标准溶液 500.0 mL, 问需称取基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 多少克? 若移取 25.00 mL 该标准溶液标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 耗用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 20.00 mL, 问 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 的浓度是多少? ($M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.19 \text{ g/mol}$)

4. 碘化氢分解速率常数在 836 K 时为 0.00105 s^{-1} , 在 943 K 时为 0.00268 s^{-1} , 计算该反应的活化能, 并计算在 1000 K 时该反应的速率常数。

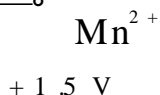
自测试题三

一、填空题(每小题 1 分, 共 25 分)

1. 将 1.17 g NaCl ($M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g/mol}$) 溶于 200 g H_2O 中, 此溶液的质量摩尔浓度是_____。

2. 将 12 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液和 100 mL $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液混合, 以制备 AgCl 溶液; 胶团结构式为_____。

3. BaCO_3 ($K_{sp} = 8.1 \times 10^{-9}$), AgCl ($K_{sp} = 1.56 \times 10^{-10}$), CaF_2 ($K_{sp} = 4.0 \times 10^{-11}$) 溶解度从大到小的顺序是_____。



4. 由 $\text{MnO}_2 \xrightarrow{+0.95 \text{ V}} \text{Mn}^{3+}$ (酸性溶液中), 可知当三者浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应方向是(用配平的化学反应方程式表示)_____。

5. 写出 HCO_3^- ($K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$), H_2PO_4^- ($K_{a2} = 2.6 \times 10^{-7}$), HF ($K_{a1} = 3.5 \times 10^{-4}$) 的共轭碱并排出碱性从强到弱的顺序_____。

6. $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ 在溶液中的反应平衡常数表达式是_____。

7. $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ 是一级反应, 其反应速率表达式为_____。

8. $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ 的名称是_____。

9. 内能、焓、功、熵、热 5 个物理量中属于状态函数的是_____。

10. 在硝酸钾溶于水的变化中, 水温是降低的, 由此可判断此变化的 H _____; G _____; S _____。(用 > 0 或 < 0 表示)。

11. CCl_4 与 CHCl_3 的分子间作用力有_____。

12. BF_3 和 PF_3 中 B 和 P 的杂化轨道分别是_____杂化和_____杂化, _____是极性分子。

13. 数据 $m = 0.0260 \text{ g}$, $\text{pH} = 4.86$, $c(\text{KMnO}_4) = 0.1023 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 中 0.0260, 4.86, 0.1023 三者的有效数字位数依次是_____、_____、_____位。

14. 某元素价电子构型是 $4s^2 4p^3$, 则该元素是第_____周期_____族的_____区元素, 其原子序数为_____。

15. 对于反应 $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$, 若缩小反应体系的体积, 预期会使平衡时 CO 的产量_____, 逆反应速率_____。

二、判断题(每小题 1 分, 共 10 分)

1. 色散力越大, 比色分析的误差越大。 ()

2. 用酸效应曲线可选择酸碱滴定的指示剂。 ()

3 .增加实验次数可降低偶然误差。 ()

4 .同一原子中运动状态完全相同的两个电子是不存在的。 ()

5 .滴定 pH 相等的等体积 NaOH 溶液和氨水溶液所需盐酸的量是不相同的。 ()

6 .渗透压不同的两液体用半透膜相隔时,渗透压大的液体将迫使渗透压小的液体液面有所升高。 ()

7 .配位数就是配位体的数目。 ()

8 .缓冲容量越大,溶液抗酸抗碱的能力越强。 ()

9 .溶液中若不存在同离子效应,也就不会构成缓冲溶液。 ()

10 .某反应的 $\Delta H < 0$,若升高温度则其平衡常数增大。 ()

三、选择题(每小题 1 分,共 20 分)

1 .浓度增大反应速率加快的主要原因是()。

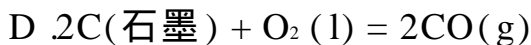
- A .速率常数增大 B .活化分子百分数增大
C .活化分子总数增大 D .反应活化能增大

2 .电解质 NaNO_3 , Na_2SO_4 , MgCl_2 , AlCl_3 对某溶胶的相对聚沉值分别为 300, 148, 12.5 和 0.17, 则它们聚沉能力的相对大小顺序为()。

- A . $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaNO}_3$
B . $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaNO}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3$
C . $\text{NaNO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3$
D . $\text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$

3 .在 101.325 KPa, 298.15 K 时符合生成焓定义的是()。

- A . $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$
B . $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$
C . $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$



4. 下列浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液 pH 值最大的是 ()。

A. HCl

B. H_2S

C. NH_3

D. NaHCO_3

5. 下列元素电负性随其原子序数递增而增大的是 ()。

A. $\text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}$

B. $\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$

C. $\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Se}$

D. $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

6. 据反应式 $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$, 其中酸是 ()。

A. NH_3

B. NH_4^+

C. NH_2^-

D. NH_3 和 NH_4^+

7. 在室温下, 某酸的 $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$, 在水溶液中有 0.007% 的分子电离成离子, 该酸溶液的浓度是 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

A. 0.1

B. 0.01

C. 2.0

D. 1.3

8. 将 4.5 g 某非电解质溶于 125 g 水中 ($K_f = 1.86$), 凝固点为 -0.37 , 则溶液的摩尔质量为 _____ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

A. 80

B. 90

C. 160

D. 180

9. 下列化合物偶极矩不为零的是 ()。

A. CS_2

B. CHCl_3

C. CCl_4

D. BF_3

10. 下列成对物质的标准电极电位值最大的是 ()。

A. Ag 和 AgCl

B. Ag 和 AgNO_3

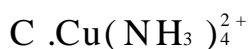
C. Ag 和 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

D. Ag 和 AgOH

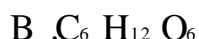
11. 下列物质中的中心离子属于 $\text{sp}^3 \text{d}_2$ 杂化的是 ()。

A. $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$

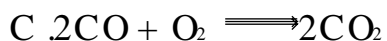
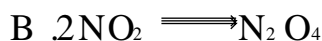
B. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$



12. 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列溶液, 冰点最低的是()。



13. 下列气相反应平衡不受压力影响的是()。



14. 下列关系错误的是()。

A. $H = U + PV$

B. $U_{\text{体系}} + U_{\text{环境}} = 0$

C. $G = H - TS$

D. $U = Q + W$

15. 确定标准溶液浓度的过程称为()。

A. 滴定

B. 标定

C. 定容

D. 定位

16. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某一元弱酸能被准确滴定的条件是()。

A. $K_a \geq 10^{-6}$

B. $K_a \geq 10^{-8}$

C. $K_b \geq 10^{-6}$

D. $K_b \geq 10^{-8}$

17. 量子数组合 4, 2, 0, 1/2 表示()上的 1 个电子。

A. 4p

B. 4d

C. 4s

D. 4f

18. 有效数字加减运算结果的误差取决于其中()。

A. 位数最多的

B. 位数最少的

C. 绝对误差最大的

D. 绝对误差最小的

19. 若用双指示剂法测由 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 组成的混合碱, 则达两等量点时, 所需盐酸标准溶液的体积有如下关系()。

A. $V_1 < V_2$

B. $V_1 > V_2$

C. $V_1 = V_2$

D. 无法判断

20. CaCO_3 在下列哪种溶液中的溶解度较大()。

A .Ca(NO₃)₂B .Na₂CO₃C .NaNO₃

D .无法判断

四、计算题(1, 2, 4 小题每题各 10 分;第 3 小题 15 分,共 45 分)

1 .现有 HAc 和 NaAc 溶液,浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,培养某种微生物需要 $\text{pH} = 4.90$ 的缓冲溶液 100.0 毫升,各需多少 mL ? (HAc 的 $\text{p}K_a = 4.75$)

2 .在 1 L $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中,加入 0.01 mol AgCl (s)后彻底搅拌,计算说明其中 AgCl 是否全部溶解。($K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$), $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.12 \times 10^7$)

3 .每升溶液中含 $9.806 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 时其 $\text{C}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 是多少? 在酸性溶液中 15.00 mL 此溶液需用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 标准溶液多少毫升才可滴至等量点? 等量点组成原电池时的电动势是多少? 写出配平的反应方程式。(已知: $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

4 .反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可用于火箭推进,在标准状态下,1.000 时每克氢气完全反应后,最多可得多少有用功?

已知: 298 K 时 ${}_fH_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}_rS_m = -44.369 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

自测试题四

一、选择题(每小题 2 分,共 40 分)

1. 将 4.5 克某非电解质溶于 125 克水中,若此溶液的凝固点为 -0.372 , 则该物质的分子量为()。($K_f = 1.86$)

A. 135

B. 172.4

C. 90

D. 180

2. 反应 $2\text{NO}_2(\text{g, 棕色}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g, 无色})$ 达到平衡后,降低温度,混和物的颜色变浅,说明此反应()。

A. $\Delta H = 0$

B. $\Delta H > 0$

C. $\Delta H < 0$

D. 无法判断

3. 某反应的 $\Delta G < 0$, 则该反应()。

A. 进行的很彻底

B. 在等温等压下是自发的

C. 是放热反应

D. 活化能是负值

4. 向一含 Pb^{2+} 和 Sr^{2+} 离子的溶液中逐渐滴加 Na_2SO_4 溶液,首先生成沉淀 SrSO_4 , 然后生成 PbSO_4 沉淀,则()。

A. $K_{sp}(\text{PbSO}_4) > K_{sp}(\text{SrSO}_4)$

B. $C_{\text{Pb}^{2+}} < C_{\text{Sr}^{2+}}$

C. $\frac{C_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Sr}^{2+}}} > \frac{K_{sp}(\text{PbSO}_4)}{K_{sp}(\text{SrSO}_4)}$

D. $\frac{C_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Sr}^{2+}}} < \frac{K_{sp}(\text{PbSO}_4)}{K_{sp}(\text{SrSO}_4)}$

5. 下列配离子在强酸性介质中肯定较稳定存在的是()。

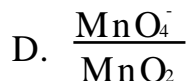
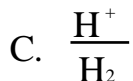
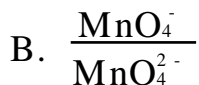
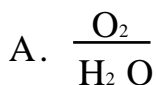
A. $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

B. $[\text{AlF}_6]^{3-}$

C. $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

D. $[\text{AgCl}_2]^-$

6. 下列电对中,电极电位与介质酸度无关的是()。



7. 反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) = \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 的 $\Delta H < 0$, 达到平衡后, 加入高效催化剂, 则反应的()。

A. $\Delta G > 0$

B. $\Delta G = 0$

C. $\Delta G < 0$

D. 无法判断

8. 可逆反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) = \text{E}(\text{g}) + \text{Q}(\text{g})$ 的 $\Delta H > 0$, A, B 获得高转化率的条件为()。

A. 高温低压

B. 高温高压

C. 低温高压

D. 低温低压

9. 某元素基态原子, 有量子数 $n = 4, l = 0, m = 0$ 的一个电子, 有 $n = 3, l = 2$ 的 10 个电子, 此元素价电子层构型及其在周期表中的位置为()。

A. $3p^6 3d^4 4s^1$ 四周期 VBB. $3p^6 3d^{10} 4^1$ 四周期 IBC. $3p^6 3d^4 4s^1$ 三周期 VBD. $3p^6 3d^{10} 4s^1$ 三周期 IB

10. 向 1 升 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入一些 NH_4Cl 晶体, 会使()。

A. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 K_b 增大B. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 K_b 减小

C. 溶液的 pH 值增大

D. 溶液的 pH 值减小

11. 某弱酸 HA 的 $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$, 若要配制 $\text{pH} = 5.00$ 的缓冲溶液用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaA 溶液 100 mL, 则需要 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 溶液()。

A. 20 mL

B. 50 mL

C. 100 mL

D. 150 mL

12. 下列分子都具有极性的一组是()。

A. H_2O , HgCl_2 , CH_3Cl B. CH_4 , CCl_4 , H_2S

C. NH_3 , H_2S , PCl_3 D. CO_2 , H_2S , BF_3

13. 难挥发的非电解质的水溶液, 在不断加热沸腾时, 其沸点 ()

A. 恒定不变

B. 不断升高

C. 不断下降

D. 无法判断

14. 一般的非极性分子的分子间作用力主要是 ()。

A. 色散力

B. 诱导力

C. 取向力

D. 氢键

15. 用 50 mL 滴定管进行滴定时, 为使测量的相对误差小于 0.1%, 则滴定剂的体积应大于 ()。

A. 10 mL

B. 20 mL

C. 30 mL

D. 100 mL

16. 1 L 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液中的 NaOH 与多少升 0.1 mol · L⁻¹ 的 H₃PO₄ 溶液中的 H₃PO₄ 的物质的量相等 ()。

A. 1 L

B. 2 L

C. 3 L

D. $\frac{1}{3}$ L

17. 双指示剂法测定混合碱, 试样中若含有 NaOH 和 NaCO₃, 则消耗标准盐酸的体积关系为 ()。

A. $V_1 = V_2$ B. $V_1 < V_2$ C. $V_1 > V_2$ D. $V_2 = 0$

18. EDTA 与金属离子进行络合时, 真正起作用的是 ()。

A. 二钠盐

B. EDTA 分子

C. 四价酸根离子

D. EDTA 的所有形态

19. 沉淀滴定的佛尔哈德法的指示剂是 ()。

A. 铬黑 T

B. 甲基橙

C. 铁铵矾

D. 铬酸钾

20. 水硬度的单位是以 CaO 为基准确定的, 1° 为 1 L 水中含有

()。

A .1 gCaO

B .0 .1 gCaO

C .0 .01 gCaO

D .0 .001 gCaO

二、填空题(每小题 1 分,共 20 分)

1 .673 K 时,反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的平衡常数为 6.19×10^{-4} , 则反应 $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$ 在同温度下的平衡常数 $K =$ _____。

2 .10 mL 0 .01 mol · L⁻¹ KCl 溶液中加入 10 mL 0 .1 mol · L⁻¹ AgNO₃ 溶液,混合制取_____溶胶,其胶团结构为 _____,电泳时,胶粒向 _____极移动,欲使该溶胶聚沉,在 MgSO₄, K₃[Fe(CN)₆], AlCl₃ 中最好选_____。

3 .已知 $\alpha_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1.80 \text{ V}$, $\alpha_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V}$, 所以 Co^{3+} 离子 _____在水溶液中稳定存在,若 $\alpha_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}$ 小于 _____时, 则 $\alpha_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = \alpha_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ 。

4 .某化学反应,正反应的活化能 _____逆反应的活化能,反应的 $\Delta H < 0$, 升高温度,平衡常数 _____,平衡向 _____方向移动。

5 .溶液的 _____、凝固点下降都与溶液的 _____直接有关。

6 .活化能越高的反应,速率常数越 _____,速率常数随 _____的变化率越大。

7 .同一样品在多次测定时,各平行测定值之间的 _____称为_____。

8 .基准物的摩尔质量一般要求较大,目的是_____。

9 .滴定分析中,指示剂的作用是_____。

10. 若弱酸能被准确滴定, 要求_____, 若要分步滴定, 则_____。

三、判断正误(每小题 1 分, 共 10 分)

1. 拉乌尔定律只适用非电解质溶液, 对电解质溶液毫无意义。 ()
2. 某反应的 ΔG 越负, 则反应进行得越快。 ()
3. 所谓 sp^3 杂化, 是指 1 个 s 电子与 3 个 p 电子的杂化。 ()
4. 增加平衡中的某种反应物的浓度, 会使该物质的转化率增大。 ()
5. 只要缓冲对确定, 缓冲溶液的 pH 值就为一定值。 ()
6. 同周期元素, 随着原子序数的递增, 其电负性逐渐增大。 ()
7. 分析测定的次数越多, 则结果的准确度越高。 ()
8. 已知浓度的酸碱溶液都可以作标准溶液。 ()
9. 常用的金属指示剂不稳定, 应用固体 NaCl 保持其稳定。 ()
10. 电极电位高的电对可以氧化电极电位低的电对。 ()

四、计算题(每小题 10 分, 共 30 分)

1. 已知 ${}_f H_m (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}_f H_m (\text{CH}_4, \text{g}) = -74.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}_c H_m (\text{CH}_4, \text{g}) = -890.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求反应 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 ${}_r U_m$ 和 ${}_r H_m$ 。

2. 已知 ${}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799 \text{ V}$, $K_{f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)} = 1.6 \times 10^7$, 求 ${}_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}}$

3. 测定种子含氮量, 取样 0.5060 g, 消解后, 加入浓碱蒸馏出的 NH_3 用过量的 2% 的硼酸吸收, 加入指示剂, 用

0.1036 mol · L⁻¹ 的 HCl 标准溶液 23.62 mL 滴定至终点, 求含氮量。(原子量 N = 14.007)

自测试题五

一、选择题(每小题 1 分, 共 20 分)

1. 已知 $K_{sp}(\text{AB}) = 4.0 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{A}_2\text{B}) = 3.2 \times 10^{-11}$, 则两物质在水中的溶解度关系为()。

- A. $S(\text{AB}) > S(\text{A}_2\text{B})$ B. $S(\text{AB}) < S(\text{A}_2\text{B})$
C. $S(\text{AB}) = S(\text{A}_2\text{B})$ D. 不能确定

2. 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. $ns^2 np^6$

3. 已知反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $rH_m = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应在标准状态下()。

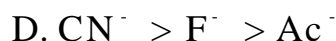
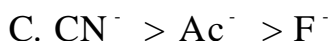
- A. 高温自发 B. 低温自发
C. 任何温度下都自发 D. 任何温度下都不自发

4. 对于基元反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$, 若将体系的压力增加一倍, 则反应速度为原来的()倍。

- A. 4 B. 2
C. 8 D. 6

5. 已知 HAc 的 $pK_a = 4.75$, HF 的 $pK_a = 3.45$, HCN 的 $pK_a = 9.31$, 则下列物质的碱性强弱顺序正确的是()。

- A. $\text{F}^- > \text{CN}^- > \text{Ac}^-$ B. $\text{Ac}^- > \text{CN}^- > \text{F}^-$



6. 已知 H, S, O 的相对原子质量分别为 1.007 97, 32.064, 15.999 4, 则 H_2SO_4 的相对分子质量为()。

A. 98.077 54

B. 98.077 5

C. 98.078

D. 98.08

7. 在配离子 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]^+$ 中, 钴的氧化数和配位数分别为()。

A. +2 和 4

B. +2 和 6

C. +3 和 4

D. +3 和 6

8. 在 298 K 时, 缩小气体平衡体系的体积后, 测得反应商 Q 等于 K , 则反应前后气体物质的量之差 n ()。

A. 大于 1

B. 小于 1

C. 等于 1

D. 等于 0

9. 当碘溶于酒精后, 碘分子与酒精分子之间产生的作用力有()。

A. 色散力

B. 色散力和诱导力

C. 诱导力和取向力

D. 范德华力和氢键

10. 已知 AgI 的溶积度为 K_{sp} , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的稳定常数为 K_f , 则反应 $\text{AgI} + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{I}^-$ 的平衡常数 K 为()。

A. $K_{sp} + K_f$ B. $K_{sp} - K_f$ C. $K_{sp} \cdot K_f$ D. $\frac{K_{sp}}{K_f}$

11. 根据元素标准电势图 $\text{M}^{4+} \xrightarrow{-0.10 \text{ V}} \text{M}^{2+} \xrightarrow{+0.40 \text{ V}} \text{M}$ 下列说法正确的是()。

A. M^{4+} 是强氧化剂

B. M 是强还原剂

C. M^{4+} 能与 M 反应生成 M^{2+} D. M^{2+} 能歧化生成 M 和 M^{4+}

12. 乙二胺四乙酸(EDTA)分子中可作配位原子的原子数为

()。

A. 2

B. 6

C. 8

D. 10

13. 下列说法正确的是()。

A. 单质的 ${}_f H_m$ 和 ${}_f G_m$ 为零, 但单质的 S_{298} 不为零

B. 化学反应的 ${}_r G_m$ 越负, 表明该反应进行的速度越快

C. 零级反应的反应速率不随反应时间变化

D. 化学反应的恒压热效应 Q_p 与反应途径无关, 故它是状态函数

14. 对 AB_2 型分子, 若测得某偶极矩, 则可判断出()。

A. 键的极性

B. 元素的电负性

C. 分子的大小

D. 分子的几何形状

15. 下列缓冲溶液的缓冲能力最大的是()。

A. 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 与 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc 混合

B. 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 与 5 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc 混合

C. 5 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 与 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 混合

D. 5 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_3 与 5 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 混合

16. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定 Fe^{2+} 时, 1 mol Fe^{2+} 需要()
mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可滴至等量点。

A. 6

B. 4

C. $\frac{1}{3}$

D. $\frac{1}{6}$

17. 合成氨反应中, 若用 $\frac{c(\text{NH}_3)}{t}$ 表示反应的平均速度, 下列

表示式中与其相等的是()。

A. $-\frac{c(\text{N}_2)}{t}$

B. $-\frac{2}{t} c(\text{N}_2)$

C. $-\frac{3}{2} \frac{c(\text{N}_2)}{t}$

D. $-\frac{c(\text{N}_2)}{2t}$

18. 滴定分析过程中,指示剂突然变色说明()。

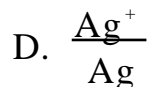
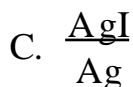
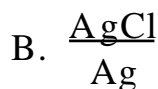
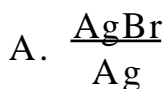
A. 到达滴定终点了

B. 到达等量点了

C. 指示剂氧化质了

D. 上述三项都对

19. 下列电对中,标准电极电势最大的是()。



20. 吸光光度分析中,利用()来确定最大吸收波长。

A. 标准曲线

B. 滴定曲线

C. 酸效应曲线

D. 吸收曲线

二、填空题(每空 1 分,共 30 分)

1. 在其他条件不变时,使用催化剂可显著加快反应速度,这是因为催化剂改变了_____,降低了_____。

2. 在醋酸溶液中加入少量盐酸,醋酸的电离度将_____,溶液的 pH 值_____。

3. 氧的氢化物的沸点比同族其他元素的氢化物都高,这是因为该物质的分子间除具有_____外,还具有_____。

4. 等体积的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液与 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$ 溶液混合,可形成 AgBr 溶胶,其胶团结构为_____,用 NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 等电解质使_____。

溶胶聚沉时,最沉值最小的电解质是_____。

5. 配合物 $[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ 的名称为_____,四氯-氨-水合铂()酸钾的化学式为_____。

6. 当白光透过溶液时,溶液呈现出_____光的颜色,即溶液呈现的是其吸收光_____色。

7. 往一支试管中加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液和 5 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液后,摇匀,再加入 2 滴 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液,振摇后混合液的颜色为_____,该反应的离子方程式为_____。

8. 已知某反应 300 K 和 500 K 时的标准自由能 ${}_r G_m$ 分别为 $-105.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-125.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则该反应的标准 ${}_r H_m$ 为_____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,标准熵变 ${}_r S_m$ 为_____ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (忽略温度对 ${}_r H_m$, ${}_r S_m$ 的影响)。

9. 42 号元素原子的价电子构型为_____,最外层电子的 4 个量子数的取值分别为_____。

10. 配制 SnCl_2 溶液时,应先将 SnCl_2 固体溶解在_____中,然后加水稀释至一定体积,其原因是_____。

11. NH_4^+ 离子结构中 N - H 键的夹角为_____,其空间构型为_____。

12. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子中心原子的杂化轨道类型为_____,其空间构型为_____。

13. 按杂化轨道理论, H_2O 中 O 的杂化类型为_____,空间构型为_____。

14. 溶液中某一金属离子可用配位滴定法准确测定的条件是_____,某一元弱酸可被强碱准确滴定的条件是_____。

15. 直接电位法测溶 pH 值时,参比电极可选用_____,指示电极可选用_____。

三、判断题(每小题 1 分,共 15 分)

1. 微观粒子的测不准关系,是因为仪器误差的缘故。若仪器的准确度越高,则 x 与 p 之值越小。 ()

2. 阿仑尼乌斯公式不仅适用于基元反应,对某些复杂反应也是适用的。 ()

3. 同一原子内不能有两个运动状态完全相同的电子存在。 ()

4. 将氨水的浓度加水稀释一倍,则溶液中的 OH^- 离子浓度减小到原来的二分之一。 ()

5. 参比电极的内充液叫参比溶液。 ()

6. $G < 0$ 的反应为自发反应。 ()

7. 欲使溶液中某一离子沉淀完全,加入的沉淀剂越多越好。 ()

8. 在多步反应中,反应速率最慢的一步决定整个反应的速度。 ()

9. 反应 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 和反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{I}_2$ 的平衡常数不同,因此,由上述两种反应组装成的原电池的标准电动势也是不相同的。 ()

10. 某元素的原子所能形成的最大价键数等于该原子中的未成对电子数。 ()

11. 一般来说。同类非极性分子的沸点是随着分子量的增大而升高的。 ()

12. 某阳离子的外层电子构型为 $(n-1)d^5 ns$, 该阳离子的配合物都是高自旋的。 ()。

13. 中和等体积 pH 值相同的盐酸和醋酸所需要的 NaOH 的量是相同的。 ()

14. 在一定温度下,参与反应的各物质浓度都一定时,电极电位越高者,其电对的氧化能力越强。 ()

15. 对于一平衡体系,只要平衡条件不发生变化,则体系的状态函数也不发生变化。 ()

四、计算题(8分+9分+9分+9分=35分)

1. 已知 298 K 时下列热力学数据

	$\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$
${}_f H_m (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 924.66		- 461.96	- 229.94
$S_m (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	63		- 118	- 11

根据上述热力学数据计算 298 K 时 Mg(OH)_2 的溶度积常数 K_{sp} 。

2. 称取含惰性杂质的混合碱(可能含 NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 或它们的混合物)试样 1.200 g,溶于水后用 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴至酚酞褪色,用去 30.00 mL。然后加入甲基橙指示剂,用盐酸标准溶液继续滴至橙色,又用去 5.00 mL。问试样由何种碱组成,各组分的百分含量为多少?(已知 NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 的相分子质量分别为 40.00, 106.0, 84.01)

3. 已知 $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3 = 0.58 \text{ V}$, $\text{I}_2/\text{I}^{-} = 0.54 \text{ V}$,问反应



(1) 在标准状态时,反应能否正向进行,为什么?

(2) 若 $\text{pH} = 6.00$,其他物质则处于标准态,计算后说明反应能否正向进行。

4. 在含有 1 mol AgNO_3 和 2 mol NH_3 的溶液中加入 HNO_3 后,使总体积为 1 L 且自由 Ag^{+} 离子的浓度为 $0.990 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,求经溶液的 pH 值(已知 NH_3 的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$ 的 $K_f = 1.12 \times 10^7$)。

附录 习题与自测试题答案

习题答案

第一章

1. 填空题

(1) 12.4, 24.8

(2) 2.92, 2.57

(3) 3.82

(4) 100.45, -1.61

(5) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH} < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 > 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} > 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH} > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

(6) 175 g/mol

2. 5.738 g/mol

3. (1) 251.7 g/mol; (2) -0.015; (3) $4.54 \times 10^{-4} \text{ kPa}$

4 . (1) 374 .43K; (2) 1 333 kPa; (3) 3 .14 kPa

5 . [Hg(NO₃)₂] 完全离解, HgCl₂ 未离解

6 . (1) 1 50 × 10⁻⁴ mol/ L; (2) 6 .7 × 10⁴ g/ mol

7 . 48m

8 . 776 .15 kPa

第二章

1 . 填空题

(1) { (AgCl)_m · nCl⁻ · (n - x)K⁺ }^{x-} · xK⁺; Cl⁻; K⁺

(2) { [Fe (OH)₃]_m · nFeO⁺ · (n - x) Cl⁻ }^{x+} · xCl⁻; FeO⁺; Cl⁻

(3) 在胶体表面的硅酸分子发生以下电离



在硅胶粒子表面留下 SiO₃²⁻ 和 HSiO₃⁻, 使胶粒带负电荷, H⁺ 则进入溶液中。

{ (SiO₂)_m · nHSiO₃⁻ · (n - x)H⁺ }^{x-} · xH⁺

(4) [(As₂S₃)_m · nHS⁻¹ · (n - x)H⁺]^{x-} · xH⁺

(5) 1 2 .0 24 1 765 ; 负电荷; 正

(6) 6 × 10⁷ cm²

(7) W/ O; O/ W

(8) 电泳; 溶剂; [(As₂S₃)_m · nHS⁻¹ · (n - x)H⁺]^{x-}; 正极

2 . NaCl 的聚沉值为 95 .0 mmol · L⁻¹

Na₂SO₄ 的聚沉值为 1 .92 mmol · L⁻¹

Na₃PO₄ 的聚沉值为 0 .089 mmol · L⁻¹

聚沉能力之比 Na₂SO₄ Na₂SO₄ Na₃PO₄ = 1 2 .6

1 067

由三种电解质的聚沉值大小可知,电解质负离子对该溶胶起主要聚沉作用,所以该溶胶带正电荷。

3. $a = b$ 时,不能形成胶体;

$a > b$ 时,可形成带正电荷的胶体, $\{(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n - x)\text{NO}_3^- \}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$

$a < b$ 时,可形成带负电荷的胶体, $\{(\text{AgI})_m \cdot n\text{I}^- \cdot (n - x)\text{K}^+ \}^{x-} \cdot x\text{K}^+$

4. 负极, $\{(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n - x)\text{NO}_3^- \}^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$

5. 由溶胶的双电层结构可知,同种溶胶粒子带有相同符号的电荷,所以溶胶体系的胶粒之间是相互排斥的,另外,胶体的电位离子和反离子周围,都有一层溶剂化膜,对胶粒起到一定的保护作用,因此,尽管溶胶本身是热力学不稳定体系,但许多溶胶可以稳定存在。

6. 当保持溶胶稳定的外部环境或条件发生变化时,可以使溶胶粒子聚结成较大的颗粒而沉降,这个过程称为溶胶的聚沉。促使溶胶聚沉的方法有加入电解质、加热及加入带相反电荷的胶体等。

7. 由于天然水中含有带负电荷的悬浮物(粘土等),使天然水比较浑浊,而明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 的水解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子却带正电荷,当将明矾加入天然水中时,两种电性相反的胶体相互吸引而聚沉,从而达到净水的效果。

8. 电位与 电位的主要区别:

(1) 由于 电位是发生电动现象时,吸附层与扩散层液体内部的电位,而吸附层中吸附了一部分反离子,它们抵消了一部分电荷,所以 电位比 电位小。

(2) 电位的大小决定于电位离子在溶液中的浓度,只要被吸附的电位离子浓度不变, 电位就不变。 电位除与电位离子在

溶液中的浓度有关外,还随着溶液中其他离子浓度的变化而变化,外加电解质可以使 电位降低。

(3) 由于电动电位是胶粒与分散剂相对滑动面的电位,所以胶粒与分散剂发生相对移动即电渗或电泳时的速度与 电位直接相关,而与 电位无直接关系,当 电位减少到零时,电泳速度也变为零。

所以,溶胶的电渗或电泳速度与 电位直接相关,而与 电位无直接关系。

第三章

1 . 填空题

- (1) 放热反应;吸热反应;不变化;减小;不变
- (2) 198 9 kJ mol;4 .1 × 10⁻⁴ s⁻¹ ;小
- (3) 不
- (4) 10
- (5) 答案见题表 3 - 1。

题表 3 - 1

操作条件	$J_{\text{正}}$	$J_{\text{逆}}$	$k_{\text{正}}$	$k_{\text{逆}}$	K	平衡移动的方向
增加 A 的分压	增加	增加	不变	不变	不变	正向移动
压缩体积	不变	不变	不变	不变	不变	不移动
降低温度	减小	减小	减小	减小	增大	正向移动
使用正催化剂	增加	增加	增加	增加	不变	不移动

- (6) 0 024

2 . (1) $J = kc^2$; (2) ; 480 L · mol · ⁻¹ · min⁻¹ ;

- (3) $0.071 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
3. (1) 2 级; (2) $6.07 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
4. (1) 2 级; (2) $2.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
 (3) $4.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
5. $1.61 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
6. $P_{\text{PCl}_5} = 158.34 \text{ kPa}$, $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 17.59 \text{ kPa}$;
 1.93×10^{-2} ; 10%
7. (1) $178.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) 吸热
8. 2.1×10^7
9. (1) 50%; (2) 67.8%, 向右移动

第四章

1. 填空题

- (1) W, 0, 0; (2) 一样, 不同; (3) 孤立; (4) 循环;
 (5) 非体积, 定压; (6) $\text{Br}_2(\text{l})$, $\text{H}_2(\text{g})$;
 (7) ${}_f G_m (\text{H}_2 \text{g}, 298 \text{ K})$;
 (8) ${}_r H_m = -75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ${}_r S_m = 100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2. 选择题

- (1) D (2) C (3) C (4) A (5) C (6) A

3. (1) 如果反应是放热的, 则反应的 H 为负值, 但是反应的焓变正负值不以其作为反应自发性的惟一标准, 也就是说是不可靠的, 因为化学反应的方向是由 G 决定, G 是由 H 和 $T \Delta S$ 决定的, 所以单纯的说放热反应是自发的, 是不对的。

(2) 不对。因为规定标准状态下稳定单质的 ${}_f H_m$, ${}_f G_m$ 为 0, 而不是所有单质的 ${}_f H_m$, ${}_f G_m$ 都为 0, 如臭氧的 ${}_f H_m$ 和

${}_fG_m$ 就不为 0, 而纯单质即使最稳定的纯单质的标准 S_m 也不为 0。

(3) 反应的产物中, 若增加了气体物质的量, 必同时增加熵, S 为正值, 对于不包括气体的反应, 反应后产物的分子数只有比反应物分子数多得多时才导致熵增。

(4) 据 $G = H - TS$, 若 H , S 皆为正值, 升高温 T , 则 TS 项增大, TS 项愈大, H 和 TS 差值就愈小, 所以当升温时, G 减小。

4. 解 $(3) \times 2 - [(1) + (3)] = \text{反应式(4)}$

则

$$\begin{aligned} {}_rH_{m,4} &= 2 \times {}_rH_{m,3} - [{}_rH_{m,1} + {}_rH_{m,2}] = \\ &2 \times (-285.8) - [-37.00 + (-110.50)] = \\ &-91.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

5. 解 $[(3 \times (1) - (2))] - 2 \times (3) \div 6$ 即 所求式

即

$$\begin{aligned} {}_rH_m &= \frac{(3 \times {}_rH_{m,1} - {}_rH_{m,2}) - 2 \times {}_rH_{m,3}}{6} = \\ &\frac{(3 \times (0 - 27.50) - (-58.50)) - 2 \times 38.16}{6} = \\ &-16.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

6. 解 $\text{C(石)} - \text{C(金)}$

$${}_rH_m = {}_fH_m(\text{金}) - {}_fH_m(\text{石}) = 1.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_rG_m = {}_fG_m(\text{金}) - {}_fG_m(\text{石}) = 2.866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 ${}_rG_m = {}_rH_m - T {}_rS_m$

$$\begin{aligned} {}_rS_m &= \frac{{}_rH_m - {}_rG_m}{T} = \frac{1.896 - 2.866}{298} = \\ &-3.255 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

由 ${}_rS_m = S_m(\text{金}) - S_m(\text{石})$

$$S_m(\text{金}) = {}_rS_m + S_m(\text{石}) =$$

$$-3\,255 + 5\,697 = 2\,437 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$7. \text{ 解 } H = -816.91 \times \frac{1}{0.25} = -3\,267.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U = H - nRT =$$

$$-3\,267.64 - \left[\frac{12}{2} - \frac{1}{2} \right] \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298 =$$

$$-3\,263.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 解 由热化学方程式可知, 1 mol 甘油三油酸酯与氧气完全反应可放热 $3.35 \times 10^4 \text{ kJ}$, 该物质的摩尔质量为 884, 故 100 g 该物质中放出热量

$$\frac{100}{884} \times (-3.35 \times 10^4) = -3.79 \times 10^3 \text{ kJ}$$

$$\text{由附表查明 } {}_f H_m (\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_f H_m (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_f H_m (\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则

$${}_r H_m = [57 {}_f H_m (\text{CO}_2, \text{g}) + 52 {}_f H_m (\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - {}_f H_m (\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6\text{S})$$

则

$$\begin{aligned} {}_f H_m (\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6\text{S}) &= [57 \times (-393.51) + 52 \times (-285.83)] - \\ &\quad - (-3.79 \times 10^3) = \\ &\quad -3.35 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$9. \text{ 解 } {}_r G_{m,1} = 173.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_r G_{m,2} = 207.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_r G_{m,3} = -32.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

只有 ${}_r G_{m,3} < 0$, 故送(3)

$$\begin{aligned} 10. \text{ 解 } {}_r G_m &= [2 {}_f G_m (\text{Al}, \text{S}) + 3 {}_f G_m (\text{CO}_2, \text{g})] - \\ &\quad [{}_f G_m (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{S}) + 3 {}_f G_m (\text{CO}, \text{g})] = \end{aligned}$$

$$810 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述反应非自发

$${}_r S_m = 5.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$${}_r H_m = 827 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

使反应自发进行,须 ${}_r G_m < 0$, 则

$$T > \frac{{}_r H_m}{{}_r G_m} = 15\,397.51 \text{ K}$$

反应进行的最低温度是要大于 15 397.51 K, 理论上是可行的, 但实际上很难达到这样的高值, 故用 CO 还原 Al_2O_3 是不可行的。

11. 解 (1) ${}_r H_m = 234.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}_r S_m = 0.279 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 令 ${}_r G_m < 0$, 则有

$$T > \frac{{}_r H_m}{{}_r S_m} = \frac{234.5}{0.27965} = 838.5 \text{ K}$$

(2) ${}_r H_m = 98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ${}_r S_m = 0.1442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 令 ${}_r G_m < 0$, 则

$$T > \frac{98}{0.1442} = 679.6 \text{ K}$$

第 2 种反应自发进行温度较低

12. 解 (2) - (1) 得 $S_{\text{正}} = S_{\text{单}}$

$$\begin{aligned} {}_r H_m &= {}_r H_{m,2} - {}_r H_{m,1} = \\ &= -296.80 - (-297.09) = 0.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}_r S_m &= S_{m,2} - S_{m,1} = \\ &= 32.6 - 31.8 = 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}_r G_{m,298} &= {}_r H_m - T {}_r S_m = \\ &= 0.29 - 298 \times 0.8 \times 10^{-3} = 0.052 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

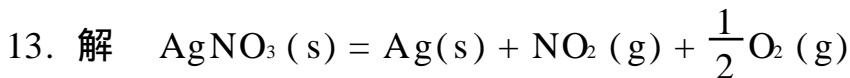
25 标准态下, ${}_r G_m > 0$ 说明正交硫较单斜硫稳定。

$${}_r G_{m,293} = {}_r H_m - T {}_r S_m =$$

$$0.29 - 393 \times 0.8 \times 10^{-3} = -0.024 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

120 标准态下, ${}_r G_m < 0$, 说明单斜硫较正交硫稳定。

$$T_{\text{转}} = \frac{{}_r H_m}{{}_r S_m} = \frac{0.29}{0.8 \times 10^{-3}} = 362.5 \text{ K}$$



$$\begin{aligned} {}_r H_m &= {}_f H_m(\text{Ag}, \text{s}) + {}_f H_m(\text{NO}_2, \text{g}) + \\ &\quad \frac{1}{2} {}_f H_m(\text{O}_2, \text{g}) - {}_f H_m(\text{AgNO}_3, \text{s}) = \\ &\quad 156.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$${}_r S_m = S_m(\text{Ag}, \text{s}) + S_m(\text{NO}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} S_m(\text{O}_2, \text{g}) -$$

$$S_m(\text{AgNO}_3, \text{s}) = 244.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T_{\text{转}} = \frac{156.99}{24.43 \times 10^{-3}} = 642 \text{ K}$$

保存 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ 时, 应采取低温避光保存。

14. 解 (1) 由 ${}_r G_m = -2.303RT \lg K$

$$\lg K = \frac{-{}_r G_m}{2.303 RT} = \frac{-40.0}{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298} = -7.01$$

$$K = 9.77 \times 10^{-8}$$

$$(2) Q = \frac{P_{(\text{B})}}{P} = \frac{1.02 \times 10^3}{1.1325} = 1 \times 10^{-5}$$

$${}_r G_m = 2.303 RT \lg K =$$

$$2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times \lg \frac{1 \times 10^{-5}}{9.77 \times 10^{-8}} =$$

$$11.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

${}_r G_m > 0$, 正向反应不以自发进行。

可见当 ${}_r G_m = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 较大幅度地改变分压并不能改变 ${}_r G_m$ 的正负号。

第五章

1. 填空题

- (1) 能量量子化 具有波动性
- (2) $H_{3s} = H_{3p} > Na_{3p} > Na_{3s}$
- (3) 3, 1, 0
- (4) 4d, 0, ± 1 , ± 2 , 5
- (5) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$, $4d^{10} 5s^1$, ds
- (6) 保利不相容原理 洪特规则
- (7) 离子晶体 高
- (8) 电负性 偶极矩
- (9) 三角锥形 sp^3 不等性
- (10) sp^3 不等性
- (11) 小 饱和性 方向性
- (12) 范德华力 氢键 + 范德华力 共价键 原子晶体

2. 选择题

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

3. 原子轨道是指原子核外电子可能的空间运动状态。它可用波函数 来表示, 是由 n , l , m 三个量子数确定的数学函数式, 原子轨道和波函数是同义语。几率密度是描述核外、电子在空间某处单位体积内出现机会的多少, 用 $|\psi|^2$ 表示。电子云是电子在核外空间出现几率密度分布的形象化描述, 也即电子行为统计结果的一种形象表示。

原子轨道,几率密度,电子云都是描述核外电子运动的,它们虽有联系,但各个描述的方式和所代表的语义又是不同的,原子轨道是指电子一定的空间运动状态,而电子一定的空间运动状态除了有一定有秘率密度外,还包括能量,平均距离等物理性质。原子轨道图像和电子云图象除了在形状上有所不同外,更大的差别在于原子轨道图象有正负之分,电子云图象不分正负,这种符号的差异在原子轨道组合成分子轨道时起着关键作用。

4. B, C, E, F 不可能存在。

因为 B, m 只能为 0; C, l 只能为 0, 1, m 只能是 0, +1 或 -1, m_s 只能为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$; D, m_s 只能为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$; E, l 只能为 0 或 1, F, m 只能是 0

5. Cr(24e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3s^5 4s^1$ [Ar] $3d^5 4s^1$

Cl⁻ (18e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ [Ne] $3s^2 3p^6$

Al³⁺ (10e) $1s^2 2s^2 2p^6$ [He] $2s^2 2p^6$

Ag(47e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3s^{10} 4s^2 4p^6 4d + 10s^1$ [Kr] $4d^{10} 5s^1$

I(53e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ [Kr] $5s^2 5p^5$

6. 第 4 周期 VB 族, 是第 4 周期的第 5 种元素, 第 1, 2, 3 周期共有 $2 + 8 + 8 = 18$ 种元素, 所以该元子序数 $18 + 5 = 23$ 电子排布式 $1s^2 2^2 2p^6 3s^2 3p^6 3s^3 4s^2$ 价电子排布 $3d^3 4s^2$

7. (1) 具有 p^6 (即 np^6) 构型的是稀有气体。

(2) $n = 4$, $l = 0$ (即 4s) 轨道上 2 个电子和 $n = 3$, $l = 2$ 轨道 (即 3d) 上 5 个电子的构型的元素为 Mn (锰)

(3) 具有 $(n - 1)d^{10} ns^1$ 构型的元素为 IB 族元素

(4) 氩必为第三周期最后一个元素, 某元素正价离子和它的电子构型相同, 该元素必为第四周期元素, 又因失去 3 个电子 (+3 价), 故该元素为 Sc (钪)

(5) 既然 +3 价(失去 3e 后)离子构型为 $3d^5$, 那么该元素原子的电子层结构是 $[Ar]3d^6 4s^2$, 即为 Fe(铁)

8. 元素	X	Y	Z	R
价电子数	2	2	7	1
次外层电子数	8	18	18	8
(1) 类族	A	B	A	A
(2)	金属	金属	非金属	金属
(3)	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Br^-	Rb^+

(4) Rb 的氢氧化物碱性最强

(5) $CaBr_2$

9. BF_3 , sp^2 杂化, 平面三角形, 非极性分子, 分子间存在色散力

NF_3 , sp^3 不等性杂化, 三角锥形, 极性分子, 分子间存在色散力, 诱导力, 取向力。

10. (1) 色散力

(2) 色散力, 诱导力, 取向力, 氢键

(3) 色散力, 诱导力, 取向力

(4) 色散力

(5) 色散力, 诱导力, 取向力, 氢键

(6) 同(5)

(7) 色散力

(8) 同(5)(6)

(9) 色散力, 诱导力

(10) 同(9)

(11) 色散力, 诱导力, 取向力

(12) 色散力, 氢键

11. 从该元素是高合物价 +6 价, 可知该元素可能在 A, 也可能在 B, 因其无负价, 所以它是金属元素, 同族元素原子半径最小

的是同一纵行中最上面的那种元素,由这点看该元素若在 A 族,则是氧元素,一种典型的非金属元素,与题忌不符;该元素若在 B 族,则是金属元素铬,符合题忌,因而该元素在第四周期 B 族,原子序数 24。

(1) 原子的电子排布式 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

(2) $+3$ 价离子的外层电子排布式为 $3s^2 3p^6 3d^3$, 有 3 个未成对电子

(3) 该元素在第 4 周期 B 族,元素金属性较强,所以电负性相对较低。

12. (3) 由于 Ag^+ 是 18 电子结构,有附加极化作用, I^- 体积大,变形性大,故 AgI 有共价键性质,其表现是难溶于水,实际上除 $NaCl$ 是典型离子键外,其他几个化合物都有一定程度的共价特征,不过以 AgI 最突出。

13. 因为 CO_2 是分子晶体,而 SiO_2 是原子晶体,原子晶体的作用力是共价键力,分子晶体的作用力是范德华力,共价键力比范德华力大得多,所以室温下 CO_2 是气体, SiO_2 是固体。

14. 解 (1) $H_2 < Ne < CO < HF$, H_2 , Ne , CO , HF 的分子时(或原子量)依次增大,色散力增大,此外, CO , HF 分子中还存在着取向力和诱导力(因为极性分子) HF 分子中还存在着氢键,故沸点依次增高。

(2) $CF_4 < CCl_4 < CBr_4 < CI_4$

因为 CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , CI_4 均为非极性分子,依次分子量增大,色散力增大,所以沸点依次增大。

15. (1) 乙醇 $>$ 甲醚 因乙醇有氢键

(2) 丙醇 $>$ 乙醇 $>$ 甲醇 分子间力按分子体积增大

(3) 乙醇 $<$ 丙三醇 丙三醇可以构成三个氢键

(4) $HF > HCl$ HF 有氢键

第六章

1. (1) 系统误差(仪器误差), 校正砝码

(2) 随机误差

(3) 随机误差

(4) 系统误差(试剂误差), 空白实验

(5) 系统误差(方法误差), 对照实验

(6) 随机误差

2. $\bar{X} = 25.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $\bar{d} = 0.22$, $\bar{d}_r = 0.87\%$, $S = 0.28$, $S_r = 1.1\%$, $E = -0.1$, $E_r = -0.4\%$

3. 249.686(1997年表)

4. (1) 8.03

(2) 3.35×10^4

(3) 6.9

(4) 3.0×10^2

5. (1) 35.36%, 34.77%, 三种检验方法检验不舍。

(2) $\bar{X} = 35.03\%$, $S = 0.18\%$

(3) $\mu = 35.03 \pm 0.14\%$

(4) 分析方法存在系统误差。

6. 温度对测定结果有影响。

7. 甲的报告合理。因为乙的报告结果的准确度已经超过了称量的准确度, 这是不合理的。

8. 相对误差分别是: $\pm 0.7\%$, $\pm 0.07\%$ 说明在相同的读数误差下, 滴定体积越大, 滴定的相对误差越小。

9. $T_{\text{HCl}} = 0.003646 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$T_{\text{HCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.005300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

10. $N\% = 5.07\%$

11 . 应称取 KMnO_4 1 .58 g ; 应称取 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0 .17—0 .20 g

12 . 0 .106 6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

第七章

1 . 只是酸的有 HAc , H_2S , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

只是碱的有 CO_3^{2-} , NH_3 , OH^-

既是酸又是碱的有 H_2PO_4^- , HS^- , H_2O

2 . SO_4^{2-} 的共轭酸是 HSO_4^-

S^{2-} 的共轭酸是 HS^-

HSO_4^- 的共轭酸是 H_2SO_4 , 共轭碱是 SO_4^{2-}

H_2PO_4^- 的共轭酸是 H_3PO_4 , 共轭碱是 HPO_4^{2-}

NH_3 的共轭酸是 NH_4^+

H_2O 的共轭酸是 H_3O^+ , 共轭碱是 OH^-

HClO_4 的共轭碱是 ClO_4^-

HPO_4^{2-} 的共轭酸是 H_2PO_4^- , 共轭碱是 PO_4^{3-}

H_2S 的共轭碱是 HS^-

3 . (1) $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{OH}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{PO}_4^{3-}$

(2) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NH}_3 + \text{OH}^- + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{PO}_4^{3-}$

(3) $\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{OH}^- + \text{PO}_4^{3-}$

(4) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{S} = \text{OH}^-$

(5) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{OH}^- + \text{NH}_3$

(6) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ = \text{OH}^-$

(7) $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{NH}_3 + \text{OH}^-$

4 . 8 .63, 5 .48, 12 .58, 11 .11, 6 .35, 1 .49, 8 .31

5 . 9 .78

6 . (1) $K_a = 1 .0 \times 10^{-8}$, $\alpha = 0 .10\%$

- (2) $\text{pH} = 5.15$, $K_a = 1.0 \times 10^{-8}$, $\alpha = 0.14\%$
(3) $\text{pH} = 8.00$
7. 主要以 HCO_3^- 形式流入, 占 91.47%
8. $\text{pH} = 9.19$
9. 8.44 ml
10. (1) 合适
11. $K_b = 6.67 \times 10^{-6}$
12. $\text{pH} = 1.00$, $c(\text{S}^{2-}) = 4.69 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

第八章

1. (1) 不可
(2) 不可
(3) 可以, $\text{pH} = 8.72$; 指示剂选百里酚兰, 酚酞
(4) 不可
(5) 可以, $\text{pH} = 5.28$; 指示剂选溴甲酚绿, 甲基红
(6) 可以, $\text{pH} = 5.96$; 指示剂选溴甲酚绿, 甲基红
(7) 可以, $\text{pH} = 4.53$; 指示剂选甲基红
2. (1) 有两个突跃, 第一个突跃, $\text{pH} = 4.51$, 指示剂选溴甲酚绿, 甲基红; 第二个突跃, $\text{pH} = 9.09$, 指示剂选百里酚兰, 酚酞。
(2) 有两个突跃, 第一个突跃, $\text{pH} = 9.78$, 指示剂选百里酚兰, 酚酞; 第二个突跃, $\text{pH} = 4.70$, 指示剂选溴甲酚绿, 甲基红。
(3) 一个突跃, $\text{pH} = 8.81$, 指示剂选百里酚兰, 酚酞
(4) 一个突跃, $\text{pH} = 8.44$, 指示剂选百里酚兰, 酚酞
(5) 一个突跃, $\text{pH} = 5.80$, 指示剂选甲基红
3. $c(\text{NaOH}) = 0.09790 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
4. (0.11 ~ 0.16) g
5. (1) 第一步, 以酚酞为指示剂, 以 NaOH 滴定到终点, 为硫

酸和磷酸的含量;第二步,再加入甲基红为指示剂,用 HCl 滴定到终点,为磷酸的量;第三步,以差减法算出硫酸的量。

(2) 第一步,以甲基橙为指示剂,以 HCl 滴定到终点,为 NH_3 的量;第二步,再加入过量的碱,蒸馏法测总铵量;第三步,以差减法算出 NH_4Cl 的量。

6. (1) 称样:0.61 g

(2) 标准溶液:0.100 0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) 等量点:第一等量点, $\text{pH} = 9.85$, 指示剂为百里酚酞, 耗用标准溶液体积为 V_1 ; 第二等量点, $\text{pH} = 4.67$, 指示剂为甲基红, 耗用标准溶液体积为 V_2

(4) 计算公式

$$\text{Na}_3\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1 \cdot M(\text{Na}_3\text{PO}_4)}{G} \times 100$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{G} \times 100$$

7. 以 NaOH 为标准溶液, 第一等量点, 指示剂为甲基红, 耗用标准溶液体积为 V_1 , 第二等量点, 指示剂为百里酚酞, 耗用标准溶液体积为 V_2 , 第三等量点, 指示剂为百里酚酞 + CaCl_2 , 耗用标准溶液体积为 V_3 。

(1) 若 $V_1 < V_2 < V_3$, 为 H_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 的混合物

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1 \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V} \times 100$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V} \times 100$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_3 - V_2) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V} \times 100$$

(2) $V_1 = 0$, $V_2 < V_3$, 为 Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 的混合物

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2 \cdot M(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V} \times 100$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_3 - V_2) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V} \times 100$$

(3) 若 $V_1 = V_2 < V_3$, 为 H_3PO_4 , Na_2HPO_4 的混合物

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1 \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V} \times 100$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_3 - V_2) \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V} \times 100$$

(4) 若 $V_1 < V_2 = V_3$, 为 H_3PO_4 , NaH_2PO_4 的混合物

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1 \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V} \times 100$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V} \times 100$$

(5) 若 $V_1 = V_2 = V_3$, 为 H_3PO_4

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1 \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{V} \times 100$$

(6) 若 $V_1 = 0$, $V_2 = V_3$, 为 NaH_2PO_4

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_2 \cdot M(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V} \times 100$$

(7) 若 $V_1 = V_2 = 0$, $V_3 > 0$, 为 Na_2HPO_4

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \% = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_3 \cdot M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V} \times 100$$

8 . 5 . 024 %

9 . 13 . 7 %

10 . 83 . 6 % , 13 . 8 %

11 . 0 . 2284 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0 . 2307 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

12 . 21 . 12 ml

13 . 0 . 132 . 3 % , 指示剂选百里酚酞、酚酞

第九章

1 . 2 . 5 g

2. (1) $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (2) $1.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
3. 有沉淀析出
4. $c(\text{OH}^{-}) = 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.05$,
 $c(\text{Fe}^{2+}) = 6.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
5. (1) BaSO_4 先沉淀;
 (2) $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 (3) 能
6. $\text{pH} = 2.8 \sim 9.4$
7. (1) $K = 1 \times 10^{-22}$; (2) $1.0 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (3) 不能
8. 0.890 g
9. $c(\text{AgNO}_3) = 0.1368 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $c(\text{SCN}^{-}) = 0.1641 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
10. $\text{KCl}\% = 34.84\%$ $\text{KBr} = 65.16\%$
11. (1) \times (2) \times (3) \times (4) \times (5) \times
 (6) \times (7) \times (8) \times (9) (10) \times
12. (1) C (2) B (3) B (4) B (5) B
 (6) D (7) D (8) B (9) C (10) D
13. 同离子 减小 盐 增大
14. 1.65×10^{-4} 1.65×10^{-4} 3.30×10^{-4}
15. 相同 较小 较大

第十章

1. (1) (2) \times (3) \times (4) \times (5)
 (6) \times (7) (8) (9) \times (10) \times
2. (1) C (2) C (3) B (4) D (5) A
 (6) A (7) B (8) A (9) C (10) A
3. 氯化二氯·二乙二胺合钴(), Co^{3+} , Cl^{-} , en

Cl, N, 6, 4, + 3, + 1

4. (1) 氯化二氯·四水合钴()

(2) 四氯·一乙二胺合铂()

(3) 二氯·二氨合镍()

(4) 四硫氰根合钴()酸钾

(5) 六氟合硅()酸钠

(6) 硫酸四氨·二水合铬()

(7) 三草酸根合铁()酸钾

(8) 二水合六氯合锑()酸铵

5. 9. 17

6. 0. 456 mol · L⁻¹

7. 4. 78 × 10⁻¹⁵ mol · L⁻¹

8. 0. 0844 mol · L⁻¹

9. 0. 025 18 mol · L⁻¹ 2. 049 mg ZnO/ ml

2. 010 mg Fe₂ O₃/ ml

10. 3. 207 %

11. CaO 280 mg · L⁻¹

12. $c(\text{Ni}^{2+}) = 0. 012 37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{Zn}^{2+}) = 7183 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

13. $c(\text{CN}^-) = 0. 092 74 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

14. $c(\text{Al}^{3+}) = 0. 027 87 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{Fe}^{3+}) = 0. 023 78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

15. 31. 45 %

第十一章

1. (略) 2. (略) 3. (略)

4. (1) 1. 08 V (2) 0. 029 6 V

- (3) 0.178 V (4) 0.003 8 V
5. 0.766 V
6. (1) 能 (2) 否 (3) 能 (4) 能
7. (略)
8. (1) 4.42×10^{26} (2) 2.41×10^{15}
(3) 4.7 (4) 6.86×10^{56}
9. 5.83 mol · L⁻¹
10. Fe₂O₃: 25.69% Al₂O₃: 74.31%
11. 90.25%
12. 1.77×10^{-10}
13. 8.4×10^{-5}
14. 0.029 76 mol · L⁻¹
15. 21.12%
16. - 1.26 V
17. PbO: 37.2% PbO₂: 19.9%

第十二章

1. 0.62
2. 3.58×10^{-3} mol · L⁻¹
3. 2.52×10^{-3} mol · L⁻¹
4. - 1.08 V

第十三章

1. 40.7%, 16.6%
2. 0.16%, 0.138%, 0.159%
3. 28.28%

4. 0.556

5. $(5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

6. $0.69 \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$ (或 $0.69 \text{ cm}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{ml}$)

7. 10 倍

自测试题答案

自测试题一答案

一、选择题

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

二、填空题

1. 100.45 , -1.61
2. $1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
3. 77.7 %
4. $1.82 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
5. $[\text{Ar}]3\text{d}^5 4\text{s}^1$
6. PH_3 , H_2S
7. 三羟基·一水·一乙二胺合铬()
8. $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
9. $\mu = (21.3 \pm 0.18) \%$
10. 10 , 铬黑 T

三、计算题

1. $(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.7217$, $(\text{NaHCO}_3) = 0.0606$

2. pH = 0.72 时开始析出 ZnS 沉淀; pH = 2.72 时 ZnS 沉淀完全
3. $Q = 2.32 \times 10^{-18} > K_{sp}(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ 所以有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成
4. 0.557 mg/g
5. 4.8×10^{-13}
6. (1) 该反应的 $rG_m = 119.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 所以在 298 K 时反应不能自发进行。
(2) 900 时的 $K = 35$ 。

自测试题二答案

一、选择题

1. B 2. A 3. C 4. D 5. B 6. A 7. C 8. D
9. B 10. C 11. B 12. C 13. A 14. B 15. C 16. B
17. B 18. A 19. A 20. B

二、填空题

1. 3
2. 真值, 准确, 平均值, 精密
3. $[(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$
4. 1.1%
5. $v = kc(\text{H}_2)c^2(\text{NO})$, 3 级
6. 指示, 参比
7. $A = abc$ 或 $A = bc$
8. 79.4%
9. 电离度, 同离子效应
10. $K_{a2} \cdot K_{a3}$

$$11. n \left[\frac{1}{5} = \text{KMnO}_4 \right] = n \left[\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}_2 \right]$$

$$12. c K_{a1} = 10^{-8}, \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^4$$

13. 直接, 间接, 标定

14. - 580

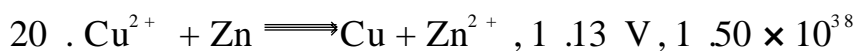
15. 氧化

$$16. K_j = \frac{1}{K_{sp}(\text{AgBr}) K_f[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

17. 六氟合硅()酸

18. H_3O^+

19. 5 25



三、判断正误

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

四、计算题

1. 85.60%

2. +114.5 kJ/mol, 8.50×10^{-21}

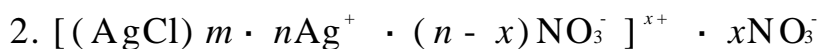
3. 2.452, 0.1250 mol/L

4. 57.41 kJ/mol, 0.00407 s⁻¹

自测试题三答案

一、填空题

1. 0.100 mol · kg⁻¹



$$6. K = \frac{c(Cu^{2+})/c}{[c(Ag^+)/c]^2}$$

$$7. J = kc(NO_2Cl)$$

8. 三氯·一氨合铂()酸钾

9. 内能 焓 熵

10. > 0 ; < 0 ; > 0

11. 色散力 诱导力

12. sp^2 , 不等性 sp^3 , PF_3

13. 3, 2, 4

14. 四, VA, P, 33

15. 减小, 增大

二、判断题

1. × 2. × 3. 4. 5. 6. × 7. ×

8. 9. 10. ×

三、选择题

1. C 2. A 3. B 4. C 5. A 6. D 7. A 8. D
9. B 10. B 11. D 12. C 13. D 14. D 15. B 16. A
17. B 18. C 19. A 20. C

四、计算题

1. 解 由 $pH = pK_a - \lg \frac{n(\text{酸})}{n(\text{碱})}$

设需 HAc x mL, 则需 NaAc $(1\,000 - x)$ mL

$$4.90 = 4.75 - \lg \frac{0.1x}{0.1(1\,000 - x)}$$

$$x = 414.9 \text{ mL} \quad 1\,000 - x = 585.1 \text{ mL}$$

故需 HAc 414.9 mL, NaAc 为 581.5 mL

2. 解 总反应式



$$K = \frac{(c(\text{Cl}^-)/c) \cdot c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/c)}{[c(\text{NH}_3)/c]^2} =$$

$$K_{sp} \cdot K_f$$

假设 AgCl 全部溶解:

$$c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(\text{Cl}^-)$$

$$c(\text{NH}_3) = \sqrt{\frac{c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}{K_{sp} \cdot K_f}} =$$

$$\sqrt{\frac{0.010 \times 0.010}{1.56 \times 10^{-10} \times 1.12 \times 10^7}} = 0.239 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{需 } c(\text{NH}_3) = 0.239 + 2 \times 0.01 = 0.259 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以, AgCl 全部溶解。



$$(1) \quad c\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right] = (6\text{CK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$$

$$6 \times \frac{9.806}{294.2 \times 1} = 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) \quad \text{由 } n\left[\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right] = n(\text{FeSO}_4)$$

$$0.2000 \times 15.00 = 0.1000x$$

$$x = 30.00 \text{ mL}$$

4. 解 ${}_rH_m = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 {}_r S_m &= -44\,369 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 {}_r G_m &= {}_r H_m - T {}_r S_m = \\
 &= -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\
 &= 1\,273 \text{ K} \times (-44\,369 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 10^{-3} = \\
 &= -92.666 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 W &= -{}_r G_m = 92.666 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

自测试题四答案

一、选择题

1. D 2. C 3. B 4. D 5. D 6. B 7. B 8. C
 9. B 10. D 11. B 12. C 13. B 14. A 15. B 16. A
 17. C 18. C 19. C 20. C

二、填空题

1. 4 019
 2. AgCl , $[(\text{AgCl})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$, 负,
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 3. 不能
 4. 小于, 减小, 逆
 5. 沸点上升 蒸气压下降
 6. 小, 温度
 7. 符合程度, 精密度
 8. 减小称量误差
 9. 确定滴定终点
 10. $K_a \cdot c \cdot 10^{-8} \frac{K_1}{K} \cdot 10^4$

三、判断题

1. × 2. × 3. × 4. × 5. ×
 6. 7. 8. × 9. × 10. ×

四、计算题

$$1. \quad {}_r H_m = 173.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$${}_r H_m = 178.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2. 0.373 \text{ V}$$

$$3. 6.77 \%$$

自测试题五答案

一、选择题

1. B 2. B 3. A 4. C 5. C 6. C 7. D 8. D
 9. B 10. C 11. D 12. B 13. A 14. D 15. D 16. D
 17. B 18. A 19. D 20. D

二、填空题

1. 反应途径, 反应的活化能
 2. 降低, 降低
 3. 范德华力(取向力, 诱导力, 色散力), 氢键
 4. $[(\text{AgBr})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$, Na_3PO_4
 5. 氯化二溴·四氨合钴(), $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$
 6. 透过, 互补
 7. 蓝绿色, $2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 8. 75, 100

9. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ 5, 0, 0, $\frac{1}{2}$

10. 盐酸, SnCl_2 易水解生成氢氧化物沉淀

11. 109 28 正四面体

12. dsp^2 平面四方形

13. 不等性 sp^3 杂化 V 字型

14. $c K_f = 10^6$ $c K_a = 10^{-8}$

15. 甘汞电极, pH 玻璃电极

三、判断题

1. × 2. 3. 4. × 5. × 6. 7. × 8.
9. × 10. × 11. 12. × 13. × 14. × 15.

四、计算题

1. $K_{sp} = 2.05 \times 10^{-17}$

2. $\text{NaOH} \% = 41.68 \% , \text{Na}_2\text{CO}_3 \% = 22.1 \%$

3. (1) $E = 0.04$, 能 (2) $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_3\text{AsO}_3 = 0.225 \text{ V}$, 不能

4. $\text{pH} = 4.44$