

第一章 气体

6. 在293K和 9.33×10^4 Pa条件下, 在烧瓶中称量某物质的蒸气得到下列数据: 烧瓶容积为0.293L, 烧瓶和空气的质量为48.369g, 烧瓶与该物质蒸气质量为48.537g, 且已知空气的平均分子量为29. 计算此物质的分子量。(44)

解: 根据 $PV = nRT$ 得烧瓶中气体的物质的量 n 为:

$$n = PV/RT = 9.33 \times 10^4 \times 0.293 \times 10^{-3} / 8.314 \times 293 = 0.01122 \text{ (mol)}$$

烧瓶的质量 m 有: $\frac{48.369 - m}{29} = 0.01122$

$$m = 48.0436 \text{ (g)}$$

则: $\frac{48.537 - 48.0436}{X} = 0.01122$

某蒸气的分子量 $X = \frac{48.537 - 48.0436}{0.01122} = 43.98 \approx 44$

8. 在实验室中用排水集气法收集制取氢气。在23°C, 100.5Kpa压力下, 收集了370.0mL的气体 (23°C时, 水的饱和蒸汽压2.800Kpa)。试求①23°C时该气体中氢气得分压; ②氢气的物质的量; ③若在收集氢气之前, 集气瓶中已充有氮气20.0mL, 其温度也是23°C, 压力为100.5Kpa; 收集氢气之后, 气体的总体积为390.0ml。计算此时收集的氢气的分压, 与②相比, 氢气的物质的量是否发生变化? (97.7Kpa, 0.0147mol, 97.7Kpa, 不发生变化)

解: 已知 $P = 100.5 \text{ KPa}$, $V = 3.70 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, $T = 296.15 \text{ K}$

$$P(\text{H}_2\text{O}) = 2.800 \text{ KPa}$$

① $P(\text{H}_2) = P - P(\text{H}_2\text{O}) = (100.5 - 2.800) = 97.7 \text{ KPa}$

② 根据 $P_i V = n_i RT$ 得:

$$n(\text{H}_2) = \frac{P(\text{H}_2) V}{RT} = \frac{97.7 \times 10^3 \times 3.70 \times 10^{-4}}{8.314 \times 296.15} = 0.0147 \text{ (mol)}$$

③ 收集氢气前, $n(\text{N}_2)$ 不变, $n(\text{N}_2) = \frac{P(\text{N}_2) V_1}{RT} = \frac{(100.5 - 2.800) \times 10^3 \times 0.020}{8.314 \times (296.15)} = 7.94 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$

收集氢气后, $P(\text{H}_2) + P(\text{N}_2) = P - P(\text{H}_2\text{O}) = 97.7 \text{ KPa}$,

而 $n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = \frac{[P(\text{H}_2) + P(\text{N}_2)] V_2}{RT} = \frac{97.7 \times 10^3 \times 0.39 \times 10^{-3}}{8.314 \times 296.15} = 0.0155 \text{ (mol)}$

$$n(\text{H}_2) = 0.0155 - 7.94 \times 10^{-4} = 0.0147 \text{ (mol)}$$

$$P(\text{H}_2) = \frac{0.0147}{0.0155} \times 97.7 = 92.7 \text{ KPa}$$

9. 合成氨的原料气中氢气和氮气的体积比是3:1, 除这两种气体外, 原料气中还含有其他杂质气体4% (体积百分数) 原料气总压力为 $1.52 \times 10^7 \text{ Pa}$, 求氮、氢的分压。 ($3.65 \times 10^3 \text{ Kpa}$, $1.09 \times 10^4 \text{ Kpa}$)

解: $P_{\text{总}} = 1.52 \times 10^7 \text{ Pa}$, 根据 $P_i = P_{\text{总}} \times V_i\%$ (体积分数)

则有: $P_{\text{N}_2} = 1.52 \times 10^7 \times \frac{1}{4} \times 96\% = 3.65 \times 10^6 \text{ Pa}$

$P_{\text{H}_2} = 1.52 \times 10^7 \times \frac{3}{4} \times 96\% = 1.09 \times 10^7 \text{ Pa}$

10. 将一定量的氯酸钾加热后, 其质量失去了0.480g, 生成的氧气在水面上用排水集气法收集起来。在温度为294K压力为 $9.96 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时, 测得其体积为0.377L。试计算氧气的分子量。294K时水的饱和蒸气压为 $2.48 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。 (32.07)

解: $P_{\text{O}_2} = P_{\text{总}} - P_{\text{H}_2\text{O}} = 9.96 \times 10^4 - 2.48 \times 10^3 = 97120 \text{ Pa}$

根据 $P_i V = n_i RT$ 得: $n_i = P_i V / RT = \frac{97120 \times 0.377 \times 10^{-3}}{8.314 \times 294}$
 $= 0.01498 \text{ (mol)}$

$M = \frac{m_i}{n_i} = \frac{0.480}{0.01498} = 32.04$

11. 由 NH_4NO_2 分解制氮气, 在296K, $9.56 \times 10^4 \text{ Pa}$ 气压下, 用排水集气法收集到0.0575L氮气, 计算:
 ①氮气的分压; ②干燥后氮气的体积。 (已知水在296K时的饱和蒸气压为 $2.81 \times 10^3 \text{ Pa}$)
 ($9.27 \times 10^4 \text{ Pa}$, 0.0558L)

解: ① $P_{\text{N}_2} = P_{\text{总}} - P_{\text{H}_2\text{O}} = 9.56 \times 10^4 - 2.81 \times 10^3$
 $= 9.28 \times 10^4 \text{ (Pa)}$

② 干燥后氮气的体积 V_i , $P_i = 9.56 \times 10^4 \text{ Pa}$

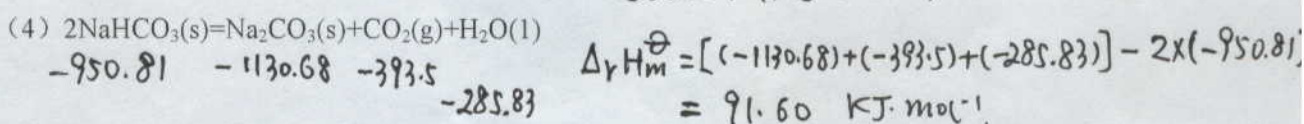
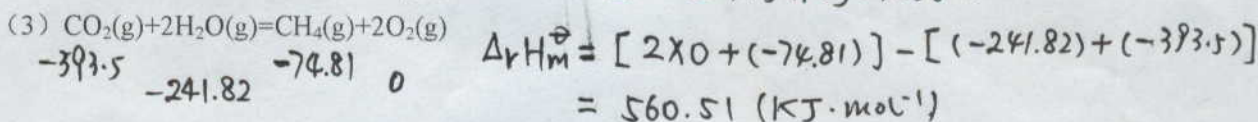
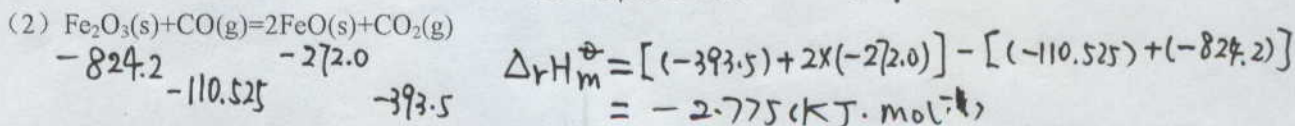
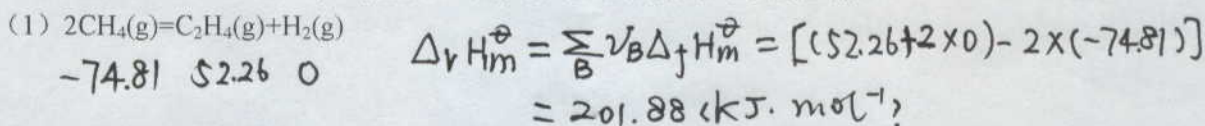
则: $P_i V_i = P_{\text{N}_2} \times V_{\text{N}_2}$

$9.56 \times 10^4 \times V_i = 9.28 \times 10^4 \times 0.0575 \times 10^{-3}$

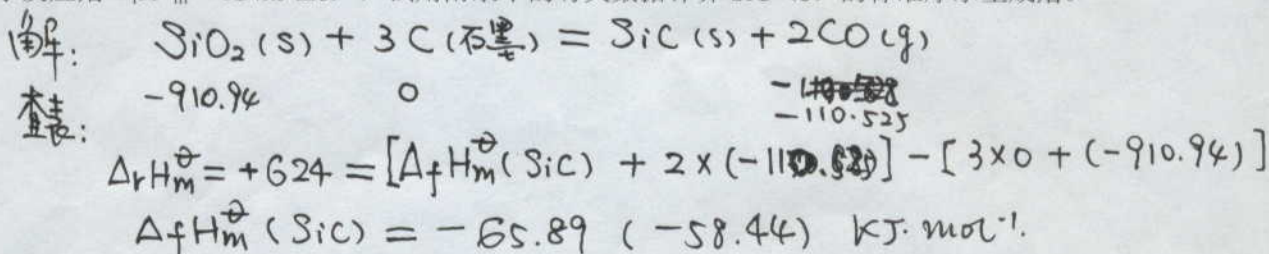
$V_i = 0.0558 \text{ (L)}$

第二章 化学热力学

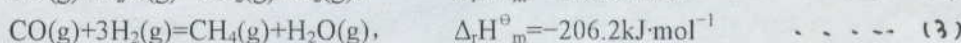
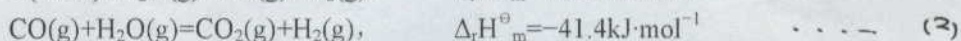
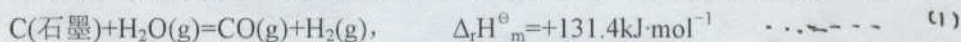
3. 利用标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据, 计算下列反应的标准摩尔反应焓:



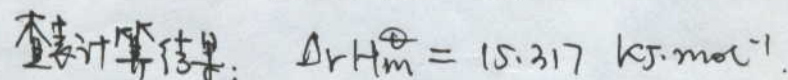
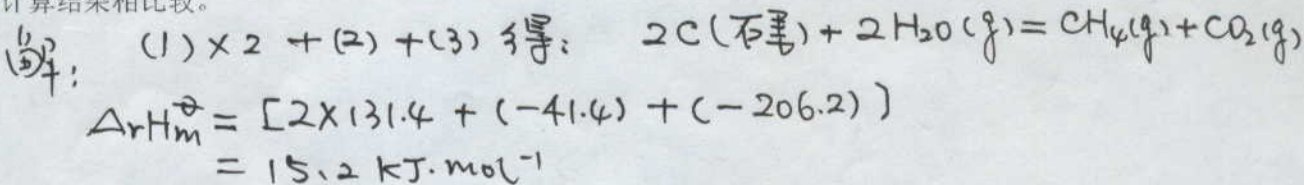
5. 碳化硅(俗称金刚砂)是一种重要的工业材料。已知反应 $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{石墨}) = \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$, 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus = +624 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试用附录中的有关数据计算 $\text{SiC}(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓。



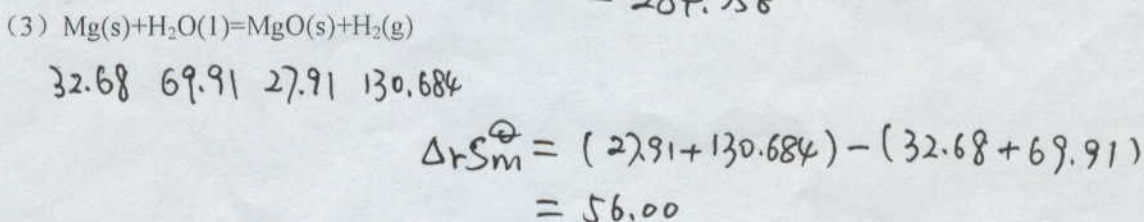
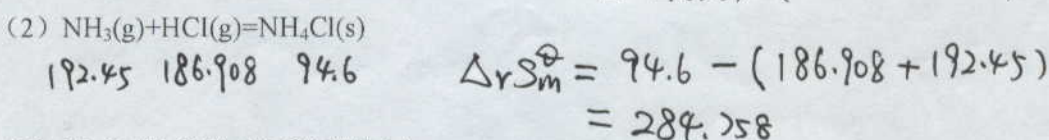
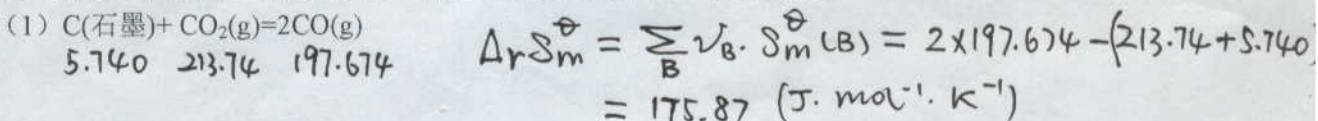
6. 煤的气化技术是由下列热化学反应组成, 由碳与水反应生成甲烷。已知:



试计算反应: $2\text{C}(\text{石墨}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔反应焓变, 并与用标准摩尔生成焓公式法计算结果相比较。



9. 据附录中标准摩尔熵的数据, 计算下列反应的标准摩尔反应熵变:



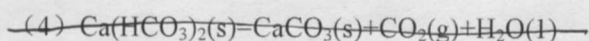
(4) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) = 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{CO}_2(\text{g})$
 $\Delta_r S_m^\ominus = [3 \times (27.28) + 4 \times 213.7] - (4 \times 197.674 + 146.4)$
 $= -0.296 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

10. 查附录, 计算下列反应的标准摩尔生成 Gibbs 函数变, 并判断它们在 298K 时, 能否自发?

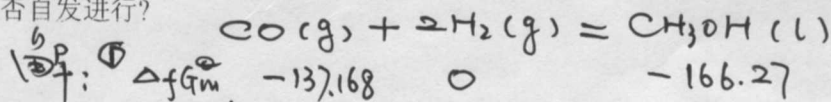
(1) $\text{SiH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$
 $= [2 \times (-237.129) + (-856.64)] - [2 \times 0 + 56.9]$
 $= -1387.80 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (自发)

(2) $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta_r G_m^\ominus = [6 \times (-237.129) + 4 \times 86.55] - [5 \times 0 + 4 \times (-16.4)]$
 $= -1010.77$

(3) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$
 $\Delta_r G_m^\ominus = [4 \times 0 + (-394.359)] - [2 \times (-228.572) + (-50.72)]$
 $= 113.505$



11. 利用一氧化碳和氢合成甲醇是一重要的工业反应: $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$, 试用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 直接计算和用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的等温方程式两种方法计算该反应的 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$, 并判断该反应在 298K 时能否自发进行?



$\Delta_r G_m^\ominus = (-166.27) - [2 \times 0 + (-137.168)] = -29.102 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 298 K 时反应自发进行;

② $\Delta_r H_m^\ominus = -128.135 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus = -332.242 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus = -128.135 - 298 \times \frac{-332.242}{1000}$
 $= -29.13 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

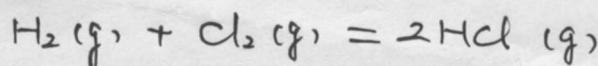
12. 已知 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = -236.87 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{--- (1)}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = +8.59 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{--- (2)}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = 38.1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{--- (3)}$

试计算 $\text{HCl}(\text{g})$ 的标准摩尔生成 Gibbs 函数变 $\Delta_f G_m^\ominus$ 。

解: 盖斯定律: (1) + (2) + (3) 得:



$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2) + \Delta_r G_m^\ominus(3)$

$= -236.87 + 8.59 + 38.1 = -190.18 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{HCl}) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m^\ominus = -95.09 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

15. 用 BaCO_3 热分解制取 BaO , 反应温度要在 1640K 左右。如将 BaCO_3 与炭黑或碎炭混合, 按下式反应: $\text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$, 则所需的反应温度可显著降低。试用热力学计算说明这一过程(已知 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{BaO}, \text{s}) = -525.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解:

	$\text{BaCO}_3(\text{s})$	$\text{C}(\text{s})$	$=$	$\text{BaO}(\text{s})$	$+ 2\text{CO}(\text{g})$	
$\Delta_f H_m^\ominus$:	-1216.3	0		-553.5	-110.525	$\Delta_r H_m^\ominus = 441.75$
S_m^\ominus :	112.1	5.74		70.42	197.674	$\Delta_r S_m^\ominus = 347.93$

反应发生所需温度 T:

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0 = \Delta_r H_m^\ominus - T \times \Delta_r S_m^\ominus = 441.75 - T \times \frac{347.93}{1000}$$

$$T = 1269.65 (\text{K}) < 1640 (\text{K})$$

16. 水煤气制造的反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 试计算:

- (1) 该反应在 298K、100kPa 下能否自发进行?
 (2) 该反应在 1000K、100kPa 时, 又能否自发进行?

解:

	$\text{C}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$=$	$\text{CO}(\text{g})$	$+ \text{H}_2(\text{g})$	
$\Delta_f H_m^\ominus$:	0	-241.818		-110.525	0	$\Delta_r H_m^\ominus = 131.293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
S_m^\ominus :	5.74	188.825		197.674	130.684	$\Delta_r S_m^\ominus = +133.793 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$

(1) $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus = 131.293 - 298 \times 133.793 / 1000 = 91.42 > 0$
 反应不能自发进行。

(2) $T = 1000 \text{ K}$, $\Delta_r G_m^\ominus = 131.293 - 1000 \times 133.793 / 1000 = -2.50 < 0$

反应能自发进行。

17. 用甲醇分解来制备甲烷: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ 在 298K, 100kPa 下不能自发进行, 试计算该反应自发进行的温度条件(假定反应中各物质均处于标准态)。

解:

	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	\rightarrow	$\text{CH}_4(\text{g})$	$+ \frac{1}{2} \text{O}_2$	
$\Delta_f H_m^\ominus$:	-238.66		-74.81	0	$\Delta_r H_m^\ominus = 163.85$
S_m^\ominus :	126.8		186.264	205.138	$\Delta_r S_m^\ominus = 162.03$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0 = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus = 163.85 - T \times \frac{162.03}{1000}$$

$$T = 1011.23 \text{ K}$$

欲使反应自发进行, $T > 1011.23 \text{ K}$ 。

18. (1) 计算碳酸镁 $\text{MgCO}_3(\text{s})$ 的热分解生成 $\text{MgO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的反应, 在 298K、100kPa 时的反应标准摩尔生成 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$; (2) 计算该反应自发进行的温度条件。

解:

	$\text{MgCO}_3(\text{s})$	$=$	$\text{MgO}(\text{s})$	$+ \text{CO}_2(\text{g})$	
$\Delta_f H_m^\ominus$:	-1098.5		-597.98	-393.509	$\Delta_r H_m^\ominus = 104.311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
S_m^\ominus :	65.7		27.91	213.74	$\Delta_r S_m^\ominus = 175.95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$

(1) $T = 298 \text{ K}$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$
 $= 104.311 - 298 \times 175.95 / 1000 = 51.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 转变温度时 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 0 = 104.311 - T \times 175.95 / 1000$
 $T = 592.9 \text{ K}$

第三章 化学平衡和化学反应速率

1. (1) 已知 298K 时, 反应 $\text{ICl}(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus_1 = 2.2 \times 10^{-3}$ 。试计算:

① $2\text{ICl}(\text{g}) = \text{I}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus_2 , ② $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{ICl}(\text{g})$ 的 K^\ominus_3 。

$$K^\ominus_2 = (K^\ominus_1)^2 = 4.84 \times 10^{-6}$$

$$K^\ominus_3 = (K^\ominus_2)^{-1} = 2.066 \times 10^5$$

(2) 已知某温度时反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的 $K^\ominus_1 = 1.0 \times 10^{-3}$; 反应 $\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus_2 = 5.0 \times 10^{-6}$, 试计算: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus_3 。

$$K^\ominus_3 = \frac{K^\ominus_1}{K^\ominus_2} = \frac{1 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-6}} = 2 \times 10^2$$

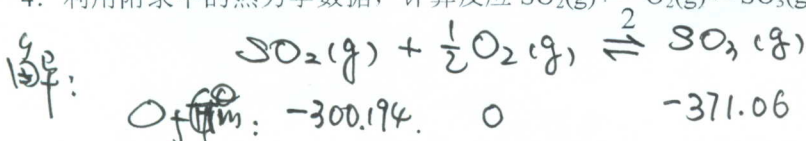
2. 某温度时, 反应 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 开始时用氢 1.6g 和过量的 Fe_3O_4 在密闭容器中作用, 达至平衡后, 有铁 16.76g 生成, 求此反应的标准平衡常数 K^\ominus 。

$$K^\ominus = 1$$

3. 碳酸氢钠的热分解反应 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。在 125°C 时, $K^\ominus = 0.253$, 求此温度下, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡分压。

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right) \times \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus} \right) = 0.253 \quad p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 50.3 \text{ kPa}$$

4. 利用附录中的热力学数据, 计算反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$, 在 298K 时的 $\Delta_r G^\ominus_m$ 和 K^\ominus 。



$$298\text{K 时: } \Delta_r G^\ominus_m = (-371.06) - \left[\frac{1}{2} \times 0 + (-300.194) \right] = -70.866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus_m = -RT \ln K^\ominus = -2.303 RT \lg K^\ominus$$

$$\text{所以: } -70.866 = -2.303 \times 8.314 \times 298 / 1000 \lg K^\ominus$$

$$K^\ominus = 2.63 \times 10^{12}$$

5. 将纯氨气装入密闭容器中, 在 400°C、1MPa 下达至平衡, 测得有 98% (体积) 的氨分解。试计算氨分解反应在该温度下的标准 Gibbs 函数变 $\Delta_r G^\ominus_m$ 。

解: $T = 400^\circ\text{C} + 273.15 = 673.15 \text{ K}$ $p_{\text{总}} = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$



(物质的量) 0.02 0.49 1.47

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{0.02}{0.02 + 0.49 + 1.47} \times 1 \times 10^6 = 1.01 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{0.49}{1.98} \times 1 \times 10^6 = 2.475 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{1.47}{1.98} \times 1 \times 10^6 = 7.424 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$K^\ominus = \left[\frac{7.424 \times 10^5}{1 \times 10^5} \right]^3 \times \left[\frac{2.475 \times 10^5}{1 \times 10^5} \right] / \left[\frac{1.01 \times 10^4}{1 \times 10^5} \right]^2$$

$$= 9.928 \times 10^4$$

$$\Delta_r G^\ominus_m = -2.303 RT \lg K^\ominus = -2.303 \times 8.314 \times 673.15 \lg 9.928 \times 10^4 / 1000 = -64.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 某温度下, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 达到平衡时, 测得系统中 $C(\text{H}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{I}_2) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{HI}) = 1.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如果此时从容器中迅速抽出 $\text{HI}(\text{g}) 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。平衡将向何方向移动? 求再次平衡时各物质的浓度。

解: 第一次平衡

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$$

0.5	0.5	1.23
-----	-----	------

$$K^\theta = \frac{1.23^2}{0.5 \times 0.5} = 6.0516$$

如果从容器中抽出 $\text{HI}(\text{g}) 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡将向右移动。

$$\frac{(0.63 + 2x)^2}{(0.5 - x)^2} = 6.0516 \quad x = 0.1345$$

$\begin{cases} C_{\text{H}_2} = 0.3655 \\ C_{\text{I}_2} = 0.3655 \\ C_{\text{HI}} = 0.8990 \end{cases}$

9. 25°C 时在溶液中进行的反应: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$, 现将有关数据列表如下:

实验序号	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	I^- 的起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	起始速率(I_2 的浓度增加) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	0.65×10^{-6}
2	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	1.30×10^{-6}
3	2.0×10^{-4}	0.5×10^{-2}	0.65×10^{-6}

- (1) 写出上述反应的速率方程式;
- (2) 该反应为几级反应, 是否为基元反应?
- (3) 计算速率常数 k 。

解: (1) $v = k C_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot C_{\text{I}^-}$

(2) 二级反应, 该反应不是基元反应。

不符合质量作用定律。

(3) 将其中任意一组实验数据代入速率方程中, 计

算 k : $k = 0.65 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

10. 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$, 当 $C(\text{A}) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其反应速率为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试计算在下列情况下, 反应速率常数各为多少?

- (1) 反应对 A 是零级
- (2) 反应对 A 是一级

解: (1) 零级反应: $v = k$, $k = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(2) 一级反应: $v = k C(\text{A})$

$0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \cdot 0.200$, $k = 0.025 \text{ s}^{-1}$

11. 零级反应 $A \rightarrow B + C$, 如 A 物质的起始浓度为 $0.36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 1h 内完全分解, 试求该反应以 s^{-1} 为单位表示的速率常数。

解: 对于零级反应 $C(A) = C(A_0) - kt$

$$0 = 0.36 - k \times 3600$$

$$k = 0.0001 \text{ s}^{-1} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

12. 一级反应 $A \rightarrow B + C$, 已知 A 的起始浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 速率常数 $k = 5.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 试求: (1) 反应 3min 后, A 为浓度; (2) 该反应的半衰期。

解: 对于一级反应.

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - kt$$

$$\lg [C_{A_0}/C_A] = kt/2.303$$

$$(1) \lg [0.50/C_A] = 5.3 \times 10^{-3} \times 180 / 2.303 \quad C_A = 0.193 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) t_{1/2} = 0.693/k = 130.8 \text{ (s)}$$

13. 某反应在 700K 时, 其速率常数 $k_1 = 0.0105 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 若活化能为 $188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该反应在 800K 时的速率常数是 k_2 。

解: 由阿累尼乌斯公式 $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ 推出:

$$\lg k_2/k_1 = E_a / (2.303R) \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]$$

将相应数据代入.

$$\lg \frac{k_2}{0.0105} = \frac{188 \times 10^3}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{800 - 700}{800 \times 700} \right]$$

$$\text{解得 } k_2 = 0.595 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

14. 乙醛的分解反应 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$, 在 538°C 时, $k_1 = 0.79 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 592°C 时 $k_2 = 4.95 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 计算反应的活化能。

解: 由阿累尼乌斯公式得: $\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]$
 相应数据代入: $\lg \frac{4.95}{0.79} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{54}{811.15 \times 865.15} \right]$
 $E_a = 198.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

15. 氨的分解反应: $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, 无催化剂时活化能为 $330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 如在钨表面分解, 其活化能降低为 $163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试用计算表明有无催化剂时分解反应速率提高的倍数。 ($T = 400^\circ\text{C}$)

解: 阿累尼乌斯公式 $k = A e^{-E_a/RT}$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A e^{-E_{a2}/RT}}{A e^{-E_{a1}/RT}} = e^{\left(\frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT} \right)}$$

$$= e^{\left[\frac{330 \times 10^3 - 163 \times 10^3}{8.314 \times (400 + 273.15)} \right]} = 9.1$$

17. 已知反应 $\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{O}(\text{g})$, 在 298 K 时, $\Delta_r G_m^\ominus = 460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算该反应的标准平衡常数 K^\ominus 。

解: $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -2.303 RT \lg K^\ominus$
 $460 \times 10^3 = -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \lg K^\ominus$
 $K^\ominus = 2.40 \times 10^{-81}$

18. O_3 的分解反应为一级反应: $\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$, 298 K 时的反应速率常数 $k = 3 \times 10^{-26} \text{ s}^{-1}$, 计算 O_3 分解的半衰期。

解: 一级反应, $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{3 \times 10^{-26}} = 2.31 \times 10^{25} (\text{s})$$

第四章 原子结构

1. 钠原子电离需要能量为 $495.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算使钠原子电离的光辐射最低频率和相应波长。

解: $E = h\nu = hc/\lambda$. $495.9 \times 10^3 / (6.02 \times 10^{23}) / (6.626 \times 10^{-34}) = 1.24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$

$$\lambda = c/\nu = \frac{3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{1.24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 241.9 \text{ (nm)}$$

3. 对下列各组原子轨道, 填充合适的量子数。

(1) $n = (4)$ $l = 3$ $m = 2$ $m_s = +\frac{1}{2}$

(2) $n = 2$ $l = (1)$ $m = 1$ $m_s = -\frac{1}{2}$

(3) $n = 4$ $l = 0$ $m = (0)$ $m_s = +\frac{1}{2}$

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

4. 填充下列各题。

(1) $\text{Zr} (Z=40)$

$[\text{Kr}] 4d (2) 5s^2$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$

(2) $\text{Sn} (Z=50)$

$[\text{Kr}] 4d (10) 5s (2) 5p^2$

(3) $\text{Bi} (Z=83)$

$[\text{Xe}] 4f (14) 5d (10) 6s (2) 6p (3)$

写出 (2) 的元素符号, 并指出其所在的周期、族和分区。Sn, 第五周期, 第IVA族, P区。

5. 若元素最外层仅有一个电子, 该电子的量子数为: $n=4, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$, 问:

(1) 符合上述条件的元素可以有几个? 原子序数各为多少?

(2) 写出相应元素原子的电子排布式, 并指出在周期表中的位置 (周期、族、分区)。

解: $n=4, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$ 的轨道为 $4s^1$ 。

(1) 符合上述条件的元素有 3 个: $3d^0 4s^1$ (K), $3d^5 4s^1$ (Cr), $3d^{10} 4s^1$ (Cu)。

(2) K: $[\text{Ar}] 4s^1$; Cr: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$; Cu: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

6. 原子外围电子构型满足下列条件之一的元素是哪一类或哪一个元素?

(1) 具有 4 个 p 电子;

(2) 有两个量子数为 $n=4$ 和 $l=0$ 的电子, 6 个量子数为 $n=3$ 和 $l=2$ 的电子;

(3) 3d 为全满, 4s 只有一个电子的元素;

解: (1) 第IVA族元素; (2) $3d^6 4s^2$: Fe, ($Z=26$);

(3) $3d^{10} 4s^1$, Cu ($Z=29$)

7. 有 A、B、C、D 4 种元素, 其价电子数依次为 1、2、6、7, 其电子层数依次减少。已知 D 的电子构型与 Ar 原子相同, A、B、C 次外层电子数为 8、8、18, 试推断这四种元素, 并回答下列问题:

(1) 原子半径由小到大的顺序: $\text{Cl} < \text{Se} < \text{Sr} < \text{Cs}$ 。

(2) 电负性由小到大的顺序: $\text{Cs} < \text{Sr} < \text{Se} < \text{Cl}$

(3) 金属性由弱到强的顺序 $\text{Cl} < \text{Se} < \text{Sr} < \text{Cs}$

(4) 分别写出各元素原子最外层 $l=0$ 的电子的量子数。

解: 四种元素分别为: Cs, Sr, Se, Cl。
(4) $6s^1, 5s^2, 4s^2, 3s^2$ 。

各壳层 $l=0$ 的 m 的个数:

$$Cs: n=6, l=0, m=0, m_s = +\frac{1}{2} (-\frac{1}{2})$$

$$Sr: n=5, l=0, m=0, m_s = \pm\frac{1}{2}$$

$$Se: n=4, l=0, m=0, m_s = \pm\frac{1}{2}$$

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

10. 试用 Slater 规则:

(1) 计算说明原子序数为 13、17、27 各元素中, 4s 和 3d 哪一个能级的能量高;

(2) 分别计算作用于 Fe 的 3s、3p、3d 和 4s 电子的有效核电荷数, 这些电子所在各轨道的能量及铁原子系统能量。

解: (1) $Z=13$, 核外电子排布: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

a. 若 1 个价电子在 3d 轨道上, 其核外电子排布可看作 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$

$$\sigma_{3d} = 1.00 \times 12 = 12.00, \quad Z^* = 13 - 12.00 = 1.00$$

b. 若 1 个价电子在 4s 轨道上, 其核外电子排布可看作 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4s^1$

$$\sigma_{4s} = 0.85 \times 2 + 1.00 \times 10 = 11.7, \quad Z^* = 13 - 11.7 = 1.30$$

$$\text{轨道能量分别为: } E_{3d} = -2.179 \times 10^{-18} \times \frac{1.00^2}{3^2} = -2.42 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{4s} = -2.179 \times 10^{-18} \times \frac{1.30^2}{4^2} = -2.30 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{3d} < E_{4s}$$

<其参见后面>!

14. 在氢原子中 4s 和 3d 轨道哪一个能量高? 19 号元素和 20 号元素的 4s 和 3d 轨道哪一个能量高? 说明理由。

解: ① 氢原子中没有屏蔽效应影响, $E = -\frac{13.6}{n^2} \text{ (eV)}$ n 值越大, 能量越高。

$$\text{量越高, } E_{4s} > E_{3d};$$

② 多电子原子需考虑屏蔽效应影响, 引入 Z^* (有效核电荷)。

$$19 \text{ 号元素 (K)}, E_{3d} > E_{4s}. \quad 20 \text{ 号元素 (Ca)}, E_{3d} > E_{4s}.$$

15. 说明下列事实的原因:

(1) 元素最外层电子数不超过 8 个;

(2) 元素次外层电子数不超过 18 个;

(3) 各周期所包含的元素数分别为 2、8、8、18、18、32 个。

解: (1) 和 (2),

这是多电子原子中轨道能级交错的自然结果。

每层填充的电子如要超过 8 个, 除 3 填充 s、p 外, 还应填充 d 轨道。而主量子数 $n \geq 3$ 时, 才有 d 轨道。但是在第四周期中, 由于 $E_{4s} < E_{3d}$, 电子要填充 3d 时, 须先填充 4s 轨道。因而, 电子一进入 4s 轨道就增加了一个新的电子层, 3d 就变了次外层。同理其他周期 $E_{ns} < E_{(n-1)d}$ 。

上接10题: $Z=17$, 核外电子排布: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

若1个价电子处于3d或4s轨道上, 其核外电子排布可
表示: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \begin{cases} 3d^1 \\ 4s^1 \end{cases}$

$$\sigma_{3d} = 1.00 \times 16 = 16.00 \quad Z^* = 17 - 16 = 1.00$$

$$\sigma_{4s} = 0.85 \times 6 + 1.00 \times 10 = 15.10 \quad Z^* = 1.90$$

轨道能量分别为: $E_{3d} = -2.42 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$E_{3d} > E_{4s}$$

$$E_{4s} = -4.92 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$Z=27 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$$

$$\sigma_{3d} = 0.35 \times 6 + 1.00 \times 18 = 20.10 \quad Z^* = 6.90$$

$$\sigma_{4s} = 0.35 \times 1 + 0.85 \times 15 + 1.00 \times 10 = 23.10 \quad Z^* = 3.90$$

$$E_{3d} = -11.53 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_{4s} = -2.07 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_{3d} < E_{4s}$$

$$(2) \text{ Fe: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$$

$$\textcircled{1} \sigma_{3s} = \sigma_{3p} = 11.25 \quad Z^* = 26 - 11.25 = 14.75$$

$$E_{3s} = E_{3p} = -5.267 \times 10^{-17} \text{ J}$$

$$\textcircled{2} \sigma_{3d} = 19.75 \quad Z^* = 26 - 19.75 = 6.25$$

$$E_{3d} = -9.46 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\textcircled{3} \sigma_{4s} = 22.25 \quad Z^* = 26 - 22.25 = 3.75$$

$$E_{4s} = -1.92 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$\textcircled{4} E_{1s} = -1.439 \times 10^{-15} \text{ J}$$

$$E_{2s} = E_{2p} = -260.08 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_{4p} = 5.44 \times 10^{-15} \text{ J}$$

电子数超过8, 需要填充d轨道, 但是根据能量最低原理, 填充d轨道前, 须先填充更外层的s轨道, 而填充了更外层的s轨道, 则增加了一个新电子层, d层就变成了次外层。因此最外层电子数最多不超过8个。

与上述道理相似, 次外层电子数要超过18, 必须填充f轨道。但是由于电子层中 $E_{ns} < E_{(n-2)f}$, 在填充次外层的f轨道前, 必须先填充比次外层还多两层的s轨道。这样就又增加了一个新的电子层, 原来的次外层就变成了倒数第三层。因此任何原子的次外层电子数最多不超过18个电子。

(3) 各周期元素数目等于相应能级组中电子轨道所能容纳的电子总数。

1	2	1s
2	8	2s 2p
3	8	3s 3p
4	18	4s 3d 4p
5	18	5s 4d 5p
6	32	6s 4f 5d 6p
7	20(未完)	7s 5f 6d ...

第五章 化学键与分子结构

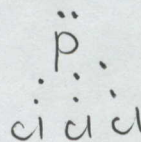
2. BF_3 分子是平面三角形的几何构型，但 NF_3 却是三角锥形几何构型，试用杂化轨道理论加以说明。

解： BF_3 分子中 B 原子采取 sp^2 杂化形成 3 个共平面杂轨道为 120° 的 sp^2 杂化轨道。因此 BF_3 分子是平面三角形的几何构型；
 NF_3 分子中 N 原子采取不等性 sp^3 杂化，其中一个 sp^3 杂化轨道为孤对电子占据，其余三个与 F 形成三角锥形。

4. 试用激发和杂化轨道理论说明下列分子的成键过程：

- (1) BeCl_2 分子为直线形，键角为 180°
- (2) SiCl_4 分子为正四面体形，键角为 109.5°
- (3) PCl_3 分子为三角锥形，键角略小于 109.5°
- (4) OF_2 分子为 V 形，键角小于 109.5°

解： (1) $\text{Be}: 1s^2 2s^2 \rightarrow \text{sp}^2$ 杂化
 (2) $\text{Si}: 3s^2 3p^2 \rightarrow \text{sp}^3$ 杂化
 (3) $\text{P}: 3s^2 3p^3 \rightarrow$ 不等性 sp^3 杂化



(4) $\text{O}: 2s^2 2p^4 \rightarrow$ 不等性 sp^3 杂化



5. 试用杂化轨道理论说明下列分子的中心原子可能采取的杂化类型，并预测其分子的几何构型：

BBr_3 CO_2 CF_4 PH_3 SO_2

解： B: $1s^2 2s^2 2p^1 \rightarrow \text{sp}^2$ 杂化 — 平面三角形
 C: $2s^2 2p^2 \rightarrow \text{sp}$ 杂化 — 直线形 (两个 σ 键, 两个 π 键)
 C: $2s^2 2p^2 \rightarrow \text{sp}^3$ 杂化 — 正四面体
 P: $3s^2 3p^3 \rightarrow$ 不等性 sp^3 杂化 — 三角锥形
 S: $3s^2 3p^4 \rightarrow$ 不等性 sp^3 杂化 — V 形。

8. 用分子轨道表示式写出下列分子、分子离子, 并指出它们的键级。

(1) H_2 (2) He_2^- (3) O_2^- (4) N_2 (5) F_2

解: (1) $H_2 [(\sigma_{1s})^2]$ 键级 = $2/2 = 1$, 较稳定

(2) $He_2^- [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^1]$ 键级 = $(3-2)/2 = 0.5$ 较稳定

(3) $O_2^- [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^3]$

键级 = $(10-7)/2 = 1.5$

(4) $N_2 [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2]$ 键级 = $(10-4)/2 = 3$

(5) $F_2 [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4]$ 键级 = $(10-8)/2 = 1$

9. O_2^- 的键长为 12.1pm, O_2^+ 的键长为 11.2pm; N_2 的键长为 10.9pm, N_2^+ 的键长为 11.2pm (用分子轨道理论) 解释为何 O_2^+ 键长比 O_2^- 短, 而 N_2^+ 比 N_2 却较长。

解: 根据分子轨道理论, 键级大, 则键能大, 键长短, 键稳定; 反之则键长。

$O_2^- [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^3]$ 键级 = 1.5

$O_2^+ [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^1]$ 键级 = 2.5

对于 N_2 和 N_2^+ :

$N_2 [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2]$ 键级 = 3

$N_2^+ [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^1]$ 键级 = 2.5

11. 今有下列双原子分子或离子

$Li_2, Be_2, B_2, HF, F_2, CO^+$

(1) 写出它们的分子轨道式。

(2) 计算它们的键级, 判断其中哪个最稳定? 哪个最不稳定?

解: $Li_2 [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2]$ 键级 = $(4-2)/2 = 1$ 稳定

$Be_2 [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2]$ 键级 = $(4-4)/2 = 0$ 不存在

$B_2 [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^2]$

键级 = $(6-4)/2 = 1$ 稳定

$HF [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2]$

键级 = $(6-4)/2 = 1$ 稳定

$F_2 [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4]$

键级 = $(10-8)/2 = 1$

$CO^+ [(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^1]$

键级 = $(9-4)/2 = 2.5$ 最稳定

第六章 固体结构

1. 列出下列两组物质熔点由高到低的次序。

(1) NaF, NaCl, NaBr, NaI

(2) BaO, SrO, CaO, MgO

解: 上述两种物质均为典型离子化合物, 可根据晶格能 $U \propto \frac{|Z_+ Z_-|}{R}$ 大小来判断其熔点由高到低的顺序:

(1) $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$. ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$)

(2) $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$ ($\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$)

2. 下列物质中, 何者熔点最低?

(1) NaCl (2) KBr (3) KCl (4) MgO

解: 四种晶体均为离子晶体. $U \propto \frac{|Z_+ Z_-|}{R}$

核间距 R 以 KBr 最大, NaCl 最小, KBr 熔点最低.

MgO 晶体中 $|Z_+ Z_-| = 4$ 大大高于 NaCl. 而 $R_{\text{MgO}} < R_{\text{NaCl}}$. MgO 熔点最高.

5. (1) 试比较下列各离子极化力的相对大小:

Fe^{2+} Sn^{2+} Sn^{4+} Sr^{2+}

解: 离子极化力 \propto 所带正电荷数, 离子半径有关. 离子半径越小, 所带电荷数越多, 极化力越大.

离子半径: ① $\text{Sr}^{2+} > \text{Sn}^{2+}$ ② $\text{Sn}^{4+} < \text{Sn}^{2+}$ ③ Fe^{2+} 处于第四周期
 $\text{Sn}^{4+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$

8. 写出下列物质的离子极化作用由大到小的顺序.

(1) MgCl_2 (2) NaCl (3) AlCl_3 (4) SiCl_4

解: 四种正离子为同一周期, 半径按 $\text{Si}^{4+} < \text{Al}^{3+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+$

而所带正电荷数而依次减小, 所以极化作用 $\text{SiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$

10. 指出下列各固态物质中分子间作用力的类型.

(1) Xe (2) P_4 (3) H_2O (4) NO (5) BF_3 (6) C_2H_6 (7) H_2S

解: Xe, P_4 , BF_3 , C_2H_6 均为非极性分子, 分子间只存在色散力;
 NO, H_2S 为极性分子, 分子间存在色散力, 取向力, 诱导力;
 H_2O 分子间存在色散力, 取向力, 诱导力, 氢键作用.

14. 试解释:

(1) HBr 的沸点高于 HCl 的, 但低于 HF 的;

(2) CS_2 的熔点比 CO_2 的高, 但比 SO_2 的低得多;

(3) BeO 的熔点比 NaF 的高;

(4) SbCl_3 的熔点比 SbCl_5 的高;

(5) 同属碳单质, 石墨比金刚石要软得多.

解: (1)

第七章 酸碱反应

3、健康人血液的pH值为7.35~7.45。患某种疾病的人的血液pH可暂时降到5.90，问此时血液中 $c(H^+)$ 为正常状态的多少倍？

解：健康人血液中 $[H^+] = 10^{-7.45}$
 患病人血液中 $[H^+] = 10^{-5.90}$
 $10^{-5.90} / 10^{-7.45} = 35.5$ (倍)

4、某浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元弱酸溶液，其pH值为2.77，求这一弱酸的解离常数及该条件下的解离度。

解：设弱酸的解离常数为 K_a 。 $[H^+] = 10^{-2.77} = 1.70 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

	$HA(aq)$	\rightleftharpoons	$H^+(aq)$	$+$	$A^-(aq)$	
开始	0.10		0		0	
	$0.1 - 1.7 \times 10^{-3}$		1.7×10^{-3}		1.7×10^{-3}	

$K_a = 2.88 \times 10^{-5}$

该温度下解离度 $\alpha = \frac{[H^+]}{[HA]_{\text{初始}}} \times 100\% = \frac{1.7 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\% = 1.7\%$

5、在 $1.0 \text{ L } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液中，应加入多少克 NH_4Cl 固体，才能使溶液的pH值等于9.00(忽略固体的加入对溶液体积的影响)。

解： $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液。 $\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4^+)}$

则有 $9.00 = 14 - 4.74 + \lg \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4^+)}$

$C(\text{NH}_3) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

而 $\frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4^+)} = 0.55$, $C(\text{NH}_4^+) = 0.18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 9.63 \text{ (g)}$
 ($M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53.5$)

6、取 $100 \text{ g NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，加入 $13 \text{ ml } 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc}$ 溶液，然后用水稀释至 1.0 L ，此缓冲溶液的pH值是多少？若向此溶液中通入 0.10 mol HCl 气体(忽略溶液体积的变化)，求溶液的pH值变化多少？

解： $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 缓冲溶液 $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C(\text{HAc})}{C(\text{Ac}^-)}$

$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$. $C(\text{HAc}) = 13 \times 10^{-3} \times 6.0 / 1.0 = 0.078 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $C(\text{Ac}^-) = 100 / 136 = 0.74 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH} = 4.74 - \lg \frac{0.078}{0.74} = 5.72$

通入 HCl 气体，可以平衡移动： $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

$0.078 + 0.1$	$0.74 - 0.1$
$0.18 \times x$	$0.64 + x$

7、已知 $\text{HAc}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{Ac}^-(aq)$ $\text{pH} = 5.29$

$\Delta G_f^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-396.6	-237.20	-237.20	-369.4
--	--------	---------	---------	--------

计算HAc的电离常数。

解： $\Delta_r G_m^\ominus = 27.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303 RT \lg K_a(\text{HAc})$

$27.2 \times 1000 = -2.303 \times 298 \times 8.314 \lg K_a(\text{HAc})$

$\Delta \text{pH} = 5.72 - 5.29 = 0.43$

9、配制500ml, pH=9.00, 且含 $[\text{NH}_4^+] = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液, 需比重0.904g/ml含 NH_3 26%的浓氨水多少ml和 NH_4Cl 多少克?

解: $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53.5$
 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 $\text{pH} = 14 - \text{p}K_b^\ominus + \lg \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$

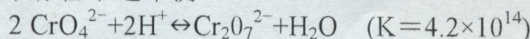
$$9.00 = 14 - 4.74 + \lg \frac{C_{\text{NH}_3}}{1.0}$$

$$C_{\text{NH}_3} = 0.55$$

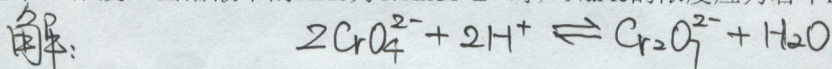
则有: $0.55 \times 0.5 \times 17 / 0.904 \times V = 0.26$ $V = 19.9 \text{ (ml)}$

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = C_{\text{NH}_4^+} \times V \times M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1.0 \times 0.5 \times 53.5 = 26.75 \text{ (g)}$$

11、已知 CrO_4^{2-} 在水溶液中存在下述平衡



为了使 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液中 CrO_4^{2-} 浓度为 $2.4 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 问 H^+ 浓度应为若干 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$? 为了保持这个 H^+ 浓度, 当溶液中的HAc为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NaAc的浓度应为若干 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?



初始浓度: 1.0 0 0

平衡浓度: 2.4×10^{-5} x 0.999976

$$K^\ominus = \frac{0.999976}{(2.4 \times 10^{-5})^2 \cdot x^2} = 4.2 \times 10^{14} \quad x = 2.03 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}} = 2.69$$

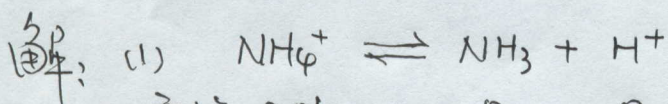
$$2.69 = 4.74 - \lg \frac{1.0}{C_{\text{NaAc}}}$$

解得 $C_{\text{NaAc}} = 0.0089 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

12、分别计算下列溶液的pH值。

(1) $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液

(2) $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaCN}$ 溶液。



初始: 0.010 0 0

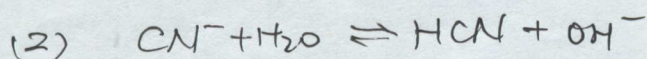
平衡: $0.010 - x$ x x

$$K_a^\ominus(\text{NH}_4^+) = \frac{x^2}{0.010 - x} = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus(\text{NH}_3)}$$

$$0.010 - x \approx 0.010$$

$$5.56 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.010}$$

$$x = 2.36 \times 10^{-6} \quad \text{pH} = 5.63$$



初始: 0.10 0 0

平衡: $0.10 - x$ x x

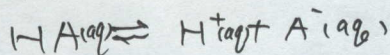
$$K_b^\ominus(\text{CN}^-) = \frac{x^2}{0.10 - x} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HCN})}$$

$$1.72 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.10}$$

$$x = 1.31 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.12$$

13、已知25℃时某一元弱酸0.010 mol·L⁻¹溶液的pH值为4.0，求：(1)该酸的K_a；(2)该浓度下酸的电离度α；(3)稀释一倍后K_a的及α；(4)与等体积0.010 mol·L⁻¹NaOH溶液混合后的pH值。

解：由题可知 C₀ = 0.010 mol·L⁻¹ [H⁺] = 1 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹



初始浓度: 0.010 0 0

平衡浓度: 0.010 - 1 × 10⁻⁴ 1 × 10⁻⁴ 1 × 10⁻⁴

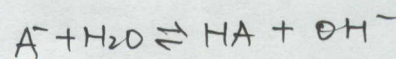
$$(1) K_a = \frac{(1 \times 10^{-4})^2}{0.010 - 1 \times 10^{-4}} = 1 \times 10^{-6}$$

$$(2) \alpha = \frac{1 \times 10^{-4}}{0.010} \times 100\% = 1.0\%$$

(3) K_a只与温度有关，与初始浓度无关

$$\alpha = \frac{K_a}{C} \times 100\% = \frac{1 \times 10^{-6}}{0.005} \times 100\% = 1.41\%$$

即 0.005 mol·L⁻¹ NaA



0.005 0 0

0.005 - x x x

$$K_b(\text{A}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})} = \frac{x^2}{0.005 - x} = 1 \times 10^{-8}$$

$$K_a = 1 \times 10^{-6} \quad x = 7.07 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.85$$

(4) 与等体积 0.010 mol·L⁻¹ NaOH 混合，可认为全部生成弱酸盐，与弱酸盐的碱

15、欲配制 pH=5.00 的缓冲溶液，在 300ml 0.50 mol·L⁻¹ 的 HAc 溶液中需加入多少克固体 NaAc·3H₂O?

16、0.01 mol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液的 [H⁺] = 2.1 × 10⁻⁸ mol·L⁻¹，试计算：

(1) NaNO₂ 的水解常数

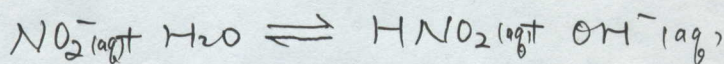
(2) HNO₂ 的电离常数

15. 解：HAc-NaAc 缓冲溶液。 $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{HAc}}}{C_{\text{NaAc}}}$

$$5 = 4.74 - \lg \frac{0.50}{C_{\text{NaAc}}} \quad \text{解得 } C_{\text{NaAc}} = 0.91$$

$$M_{\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 0.91 \times 0.3 \times 136 = 37.13 \text{ (g)}$$

16. 解：NaNO₂ 可以看作是一个弱碱， $[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10^{-8}} = 4.76 \times 10^{-7}$



初始浓度: 0.01 0 0

0.01 - 4.76 × 10⁻⁷ 4.76 × 10⁻⁷ 4.76 × 10⁻⁷

$$(1) K_b(\text{NaNO}_2) = \frac{(4.76 \times 10^{-7})^2}{0.01} = 2.27 \times 10^{-11}$$

$$(2) K_a(\text{HNO}_2) = \frac{K_w}{K_b(\text{NaNO}_2)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{2.27 \times 10^{-11}} = 4.41 \times 10^{-4}$$

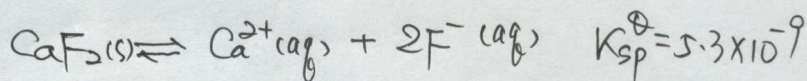
第八章 沉淀反应

1、已知 CaF_2 的溶度积为 5.3×10^{-9} ，求 CaF_2 在下列情况时的溶解度(以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。

(1) 在纯水中；

(2) 在 $1.0 \times 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$ 溶液中

(3) 在 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液中。



解：(1) 纯水中： $S \times (2S)^2 = K_{sp}^{\ominus} \quad S = 1.10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) $1.0 \times 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$ ： $S \times (2S + 10)^2 = K_{sp}^{\ominus} \quad S = 5.3 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(3) $1.0 \times 10^{-2} \text{ CaCl}_2$ 溶液： $(2S)^2 \times (S + 1.0 \times 10^{-2}) = K_{sp}^{\ominus}$
 $S = 3.64 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \approx 1 \times 10^{-2}$

3、(1) 在 10 mL 、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$ 溶液中，加入 5.0 mL 、 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，能否生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀？

(2) 若在原 MnSO_4 溶液中，先加入 $0.495 \text{ g} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体(忽略体积变化)，然后再加入上述 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} 5 \text{ mL}$ ，能否生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀？

解：(1) 加入 NH_3 后：
 $C(\text{Mn}^{2+}) = \frac{10.0 \times 0.015}{10.0 + 5.0} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $C(\text{NH}_3) = \frac{5.0 \times 0.15}{10.0 + 5.0} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

此时 $C(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b^{\ominus}(\text{NH}_3) \cdot C(\text{NH}_3)} = \sqrt{9.0 \times 10^{-7}}$

$J = C(\text{Mn}^{2+}) \cdot [C(\text{OH}^-)]^2 = 0.010 \times 9.0 \times 10^{-7} = 9.0 \times 10^{-9} > K_{sp}^{\ominus}(\text{Mn}(\text{OH})_2)$

有沉淀生成。(2) $M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 得 $C(\text{NH}_4^+) = \frac{0.495 \times 2}{132 \times 15.0 \times 10^{-3}} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

此时 $C(\text{OH}^-) = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

无沉淀。 $J = 0.010 \times (1.8 \times 10^{-6})^2 = 3.24 \times 10^{-14} < K_{sp}^{\ominus}(\text{Mn}(\text{OH})_2)$ $C(\text{NH}_3) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4、现有一瓶含有 Fe^{3+} 杂质的 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液，欲使 Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀形式除去，溶液的pH值应控制在什么范围？

解： $K_{sp}^{\ominus}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38} \quad K_{sp}^{\ominus}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.1 \times 10^{-12}$

(1) Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式完全沉淀的最低pH值：

$K_{sp}^{\ominus}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38} = 1 \times 10^{-5} \times C(\text{OH}^-)^3 \quad C(\text{OH}^-) = 1.59 \times 10^{-6}$
 $\text{pH} = 3.2$

(2) Mg^{2+} 开始生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的最高pH值：

$K_{sp}^{\ominus}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.1 \times 10^{-12} = 0.10 \times C(\text{OH}^-)^2 \quad C(\text{OH}^-) = 7.14 \times 10^{-6}$
 $\text{pH} = 8.85$

因此溶液的pH值应控制在 $3.20 \sim 8.85$ 之间

5、一种混合液中含有 $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 和 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cr}^{3+}$ ，若向其中逐滴加入浓NaOH溶液(忽略溶液体积的变化)， Pb^{2+} 与 Cr^{3+} 均有可能形成氢氧化物沉淀。问：

(1) 哪种离子先被沉淀？

(2) 若要分离这两种离子，溶液的pH值应控制在什么范围？

解：(1) $K_{sp}^{\ominus}[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 1.43 \times 10^{-20}$ $K_{sp}^{\ominus}[\text{Cr}(\text{OH})_3] = 6.3 \times 10^{-31}$

Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 分别生成氢氧化物沉淀的最低 $[\text{OH}^-]$ 浓度：

$$[\text{OH}^-]_{\text{Pb}^{2+}} = \sqrt{K_{sp}^{\ominus}[\text{Pb}(\text{OH})_2] / C_{\text{Pb}^{2+}}} = 6.90 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

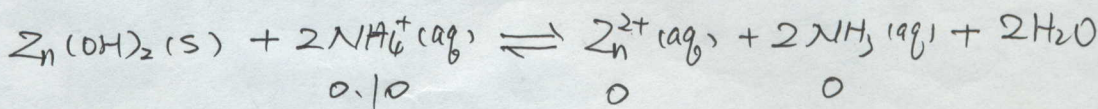
$$[\text{OH}^-]_{\text{Cr}^{3+}} = \sqrt[3]{K_{sp}^{\ominus}[\text{Cr}(\text{OH})_3] / C_{\text{Cr}^{3+}}} = 3.16 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cr^{3+} 先被沉淀。

(2) 该题可设表格有误，此问不做。

6、计算在(1) $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 (2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液中， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶解度。

解： $K_{sp}^{\ominus}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 6.8 \times 10^{-17}$ $K_b^{\ominus}(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$



开始：

0.10

0

0

平衡：

0.10 - 2S

S

2S

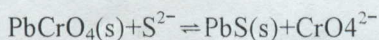
$$K^{\ominus} = \frac{K_{sp}^{\ominus}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{K_b^2(\text{NH}_3)} = 2.1 \times 10^{-7} = \frac{S \times (2S)^2}{(0.10 - 2S)^2} \quad S = 8.06 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7、将 AgCl 溶于 1L NH_3 水中，若使生成的 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，试计算 NH_3 水的最初浓度。

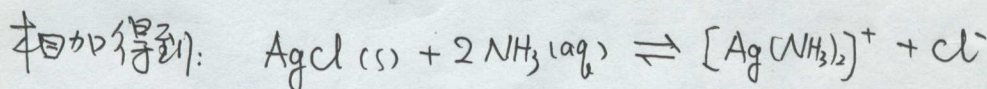
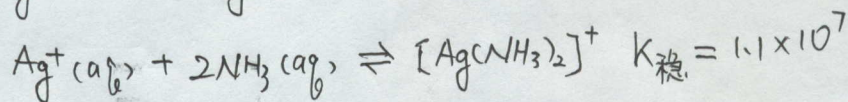
用 AgBr 及 AgI 代替 AgCl 将如何？

已知： $K_{\text{稳}}^{\ominus}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1.1 \times 10^7$, $K_{sp}^{\ominus}[\text{AgCl}] = 1.77 \times 10^{-10}$, $K_{sp}^{\ominus}[\text{AgBr}] = 5.35 \times 10^{-13}$, $K_{sp}^{\ominus}[\text{AgI}] = 8.51 \times 10^{-17}$

8、试计算下列沉淀转化反应的 K^{\ominus} 值：



7. 解：两个平衡： $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ $K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$



AgBr :

$$C_{\text{NH}_3} = 41.4$$

$$K^{\ominus} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl})}{1/K_{\text{稳}}^{\ominus}} = 1.95 \times 10^{-3}$$

AgI :

$$C_{\text{NH}_3} = 3268.8$$

初始浓度：

χ

0

0

$\chi - 0.1 \times 2$

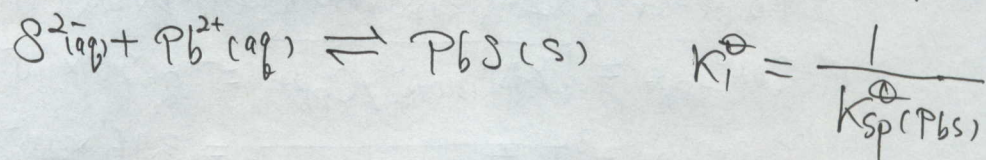
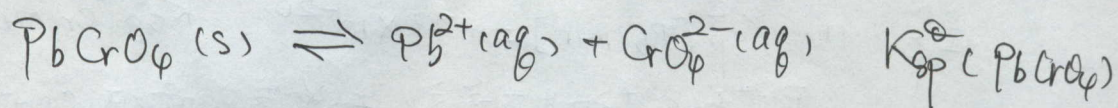
0.1

0.1

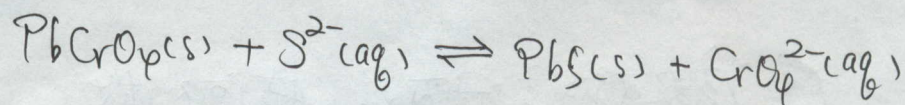
$$1.95 \times 10^{-3} = \frac{0.1 \times 0.1}{(\chi - 0.2)^2}$$

$$\chi = 2.46 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

8. 解: 该沉淀转化反应由以下两个平衡组成:



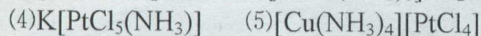
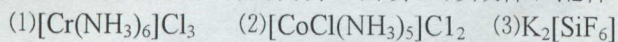
两平衡相加:



$$K^{\ominus} = K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbCrO}_4) \times \frac{1}{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbS})} = \frac{2.8 \times 10^{-13}}{8.0 \times 10^{-28}} = 3.5 \times 10^{14}$$

第九章 配合物和配位平衡

1、指出下列配合物的内界、外界、形成体、配体和配位原子及形成体的配位数。

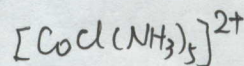
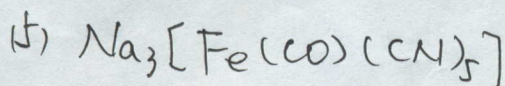
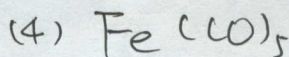
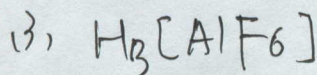
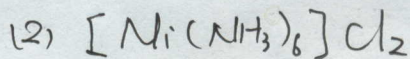
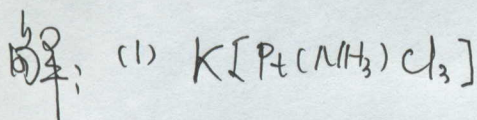
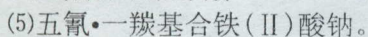
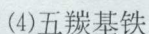
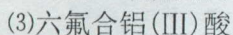
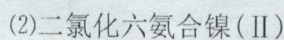
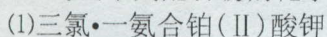


命名: (1) 三氯化六氨合铬(III), (2) 二氯化一氯·五氨合钴(III)

(3) 六氟合硅(IV)酸钾 (4) 二氯·一氨合铂(IV)酸钾

(5) 四氨合铂(II)酸四氨合铜(II)

2、写出下列配合物的化学式。



3、命名下列配合物并指出配离子、配离子电荷数、中心离子的氧化数及配位数。

- SCN
硫氰酸根

- NCS

异硫氰酸根

配合物的分子式	名称	配离子	配离子电荷数	中心离子的氧化数	配位数
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	氯化一氯·五氨合钴(III)	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	2+	III	6
$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	六氟合硅(IV)酸钾	$[\text{SiF}_6]^{2-}$	2-	IV	6
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	四羟基合锌(II)酸钾	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	2-	II	4
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	四异硫氰酸钴(II)酸钾	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	2-	II	4

6、填写下表:

配离子	未成对电子数	中心离子杂化类型	内或外轨型配离子	几何构型
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	0	dsp^2	内轨	平面正方形
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	1	d^2sp^3	内轨	正八面体
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	3	sp^3	外轨	四面体
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	4	sp^3d^2	外轨	正八面体
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	0	sp	—	直线形

7、已知 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩分别为5.9和2.8B.M., 试根据价键理论推测这两种配离子d电子分布情况及它们的几何构型。

解: 根据 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (n 为未成对电子数) 可知:

$[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 的未成对电子数 $n=5$ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的 $n=2$

Mn^{2+} : $3d^5$, 5个单电子分占5个d轨道, 4s4p发生 sp^3 杂化, 为四面体构型;

Mn^{3+} : $3d^4$, 4个单电子分占4个d轨道, 因此只有两个未成对电子, d^2sp^3 杂化, 正八面体。

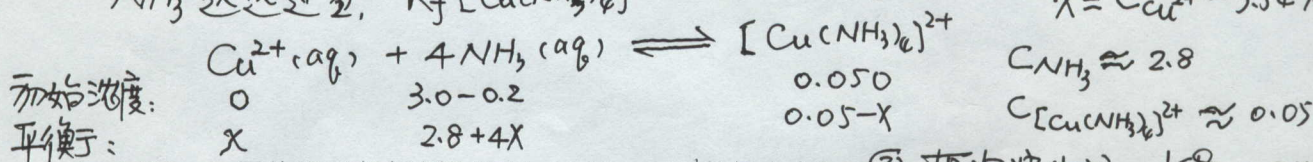
8、10ml $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液与10ml $6.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合并达平衡, 计算溶液中 Cu^{2+} 、 NH_3 及 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的浓度各是多少? 若向此混合溶液中加入0.010mol NaOH固体, 问是否有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成?

解: ① 此题要注意解题思路。

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad C_{\text{NH}_3} = 3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

NH_3 远远过量, $K_f[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2.3 \times 10^{12}$ 很大。

$$x = C_{\text{Cu}^{2+}} = 3.54 \times 10^{-16}$$

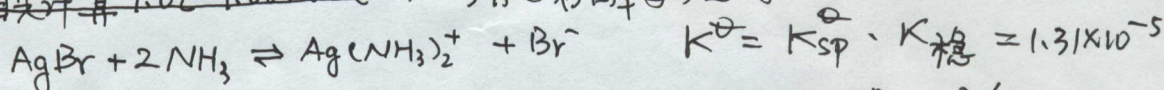


9、0.108g AgBr固体能否完全溶解于100ml $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水中?

② 有沉淀生成。 $K_{sp}^\ominus = 2.2 \times 10^{-20}$

$$K_f[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.7 \times 10^7 \quad K_{sp}^\ominus(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13}$$

解: 首先计算 $1.0\text{L } 1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_3$ 能溶解多少 AgBr,

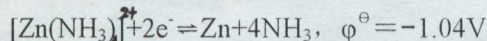


$$\text{设 } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = x, [\text{Br}^-] = x \quad (C_{\text{NH}_3} = 1 - 2x) \quad 1.31 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(1-2x)^2}$$

$$K_{\text{稳}} \text{ 较大, } x \ll 1, 1 - 2x \approx 1 \quad \therefore x = 3.62 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$3.62 \times 10^{-3} \times 188 \times 0.1 = 0.068 \text{ g AgBr}$$

10、通过有关电对的 φ^\ominus 值, 计算下列电对中配合物的 $K_{\text{稳}}^\ominus$ 值。

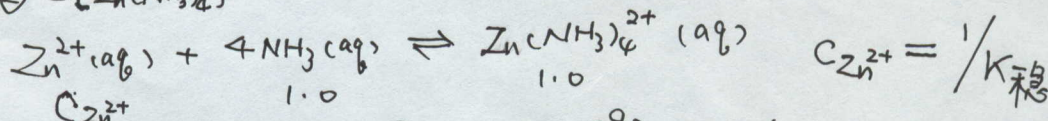


$$\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$$

$$K_{\text{稳}}^\ominus([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = ?$$

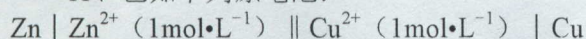
解: $\varphi_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -1.04$ 即为相应物种浓度为1时 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus$

$$\text{当 } C_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, C_{\text{NH}_3} = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ 时,}$$



$$\varphi_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -1.04 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg 1/K_{\text{稳}} \quad K_{\text{稳}} = 2.28 \times 10^9$$

11、已知下列原电池:



向左半电池中通入过量 NH_3 (忽略体积变化), 使游离 $[\text{NH}_3] = 1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。测得电动势为1.38V, 求

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子的 β 值。($K_{\text{稳}}$)

$$\text{解: } E_{\text{MF}} = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = 0.3394 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = 1.38 (\text{V})$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -1.041 (\text{V})$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$-1.041 = -0.763 + \frac{0.0592}{2} \lg 1/K_{\text{稳}}$$

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{K_{\text{稳}}}$$

$$K_{\text{稳}} = 2.28 \times 10^9$$

第十章 氧化还原反应 电化学基础

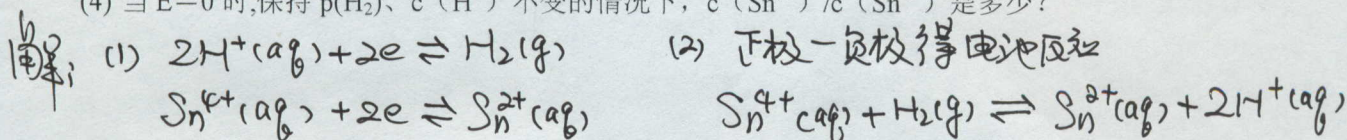
4. 有一电池: $\text{Pt} | \text{H}_2(50.7\text{kPa}) | \text{H}^+(0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Sn}^{4+}(0.70\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{Sn}^{2+}(0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Pt}$

(1) 写出半电池反应;

(2) 写出电池反应;

(3) 计算电池的电动势 E ;

(4) 当 $E=0$ 时, 保持 $p(\text{H}_2)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 不变的情况下, $c(\text{Sn}^{2+})/c(\text{Sn}^{4+})$ 是多少?



(3) $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.1539 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.70}{0.50} = 0.1582(\text{V})$

$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.50}{50.7/101.3} = 0(\text{V})$

$E = 0.1582 - 0 = 0.1582(\text{V})$

(4) $E=0 = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - 0$ $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0 = 0.1539 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{C_{\text{Sn}^{4+}}}{C_{\text{Sn}^{2+}}}$
 $= 0.1539 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{C_{\text{Sn}^{2+}}}{C_{\text{Sn}^{4+}}}$

$\frac{C_{\text{Sn}^{2+}}}{C_{\text{Sn}^{4+}}} = 1.58 \times 10^5$

5. 求下列原电池的电动势, 写出电池反应。

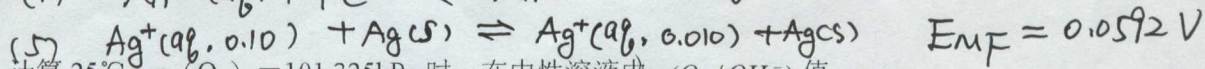
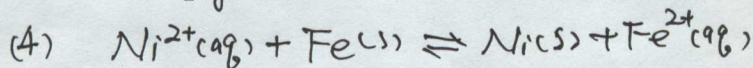
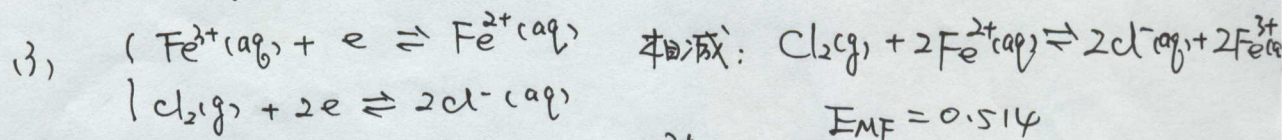
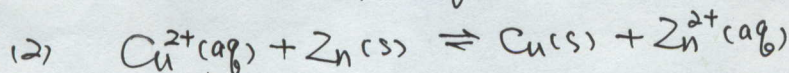
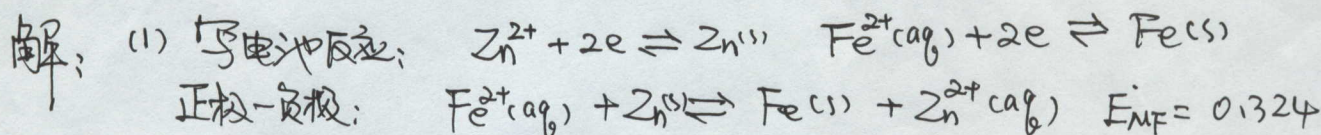
(1) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Fe}^{2+}(0.0010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Fe}$

(2) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Cu}^{2+}(0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Cu}$

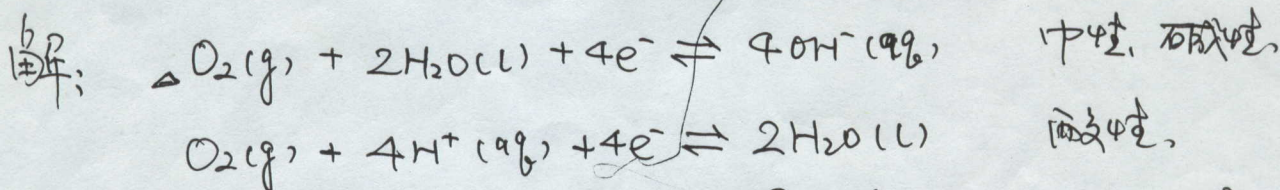
(3) $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}(0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{Fe}^{2+}(0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Cl}_2(2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Cl}_2(P^\theta) | \text{Pt}$

(4) $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+}(0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Ni}^{2+}(0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Ni}$

(5) $\text{Ag} | \text{Ag}^+(0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Ag}^+(0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Ag}$



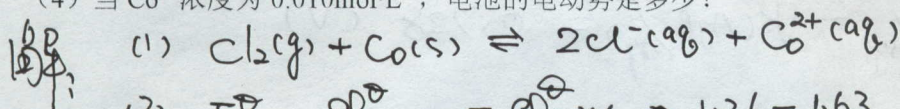
8. 计算 25°C , $p(\text{O}_2) = 101.325\text{kPa}$ 时, 在中性溶液中 $\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ 值。



$\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-) = \varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p(\text{O}_2)/P^\ominus}{C_{\text{OH}^-}^4} = 0.4009 + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{1}{(10^{-7})^4}$
 $= 0.8153$

10. 某原电池中的一个半电池是由金属钴 (Co) 浸在 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Co}^{2+}$ 溶液中组成的; 另一半电池是由铂 (Pt) 片浸入 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cl}^{-}$ 溶液中, 并不断通入 Cl_2 ($P(\text{Cl}_2)$ 为 101.325Kpa) 组成。实验测得电池的电动势为 1.63V ; 钴电极为负极。已知 $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$, 回答下列问题:

- (1) 写出电池反应方程式。
- (2) $\varphi^\ominus(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$ 为多少?
- (3) $P(\text{Cl}_2)$ 增大时, 电池的电动势将如何变化?
- (4) 当 Co^{2+} 浓度为 $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 电池的电动势是多少?



(2) $E_{\text{MF}} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus - \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\ominus = 1.36 - 1.63 = -0.27(\text{V})$

(3) $E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^\ominus - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{C_{\text{Co}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2}{P_{\text{Cl}_2}/P^\ominus}$ $P(\text{Cl}_2)$ 增大 E_{MF} 增加

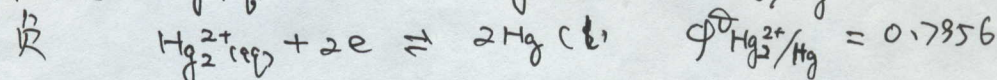
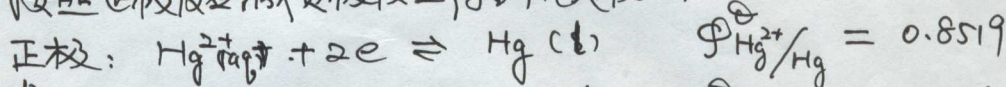
(4) 当 $C_{\text{Co}^{2+}} = 0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 其他条件不变

$E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^\ominus - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.01 \times 1.0^2}{1} = 1.70(\text{V})$

11. 计算由下列反应组成的原电池的标准电动势和反应的平衡常数。

- (1) $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$
- (2) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

解: (1) 按照正极反应减负极反应得到电池反应。



$E_{\text{MF}}^\ominus = 0.8519 - 0.7956 = 0.0563(\text{V})$

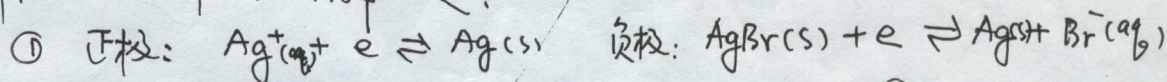
$\lg K^\ominus = \frac{z E_{\text{MF}}^\ominus}{0.0592} = \frac{2 \times 0.0563}{0.0592} = 1.90$ $K^\ominus = 79.8$

(2) 同理: $E_{\text{MF}}^\ominus = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus - \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.769 - 0.5345 = 0.2345(\text{V})$

$\lg K^\ominus = \frac{2 \times 0.2345}{0.0592} = 7.92$ $K^\ominus = 8.36 \times 10^7$

12. 某原电池中的一个半电池是由金属银片浸在 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ag}^+$ 溶液中组成的; 另一半电池是由银片浸在 $c(\text{Br}^-)$ 为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgBr 饱和溶液中组成的。后者为负极, 测得电池电动势为 0.728V 。计算 $\varphi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag})$ 和 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$ 。

解: 很多种方法可解此题:



$E = 0.728 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^\ominus = 0.7991 - \varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^\ominus$

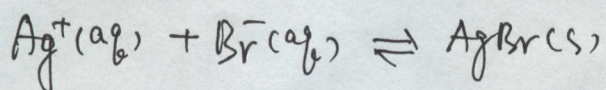
$\varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^\ominus = 0.7991 - 0.728 = 0.0711(\text{V})$

$\varphi_{\text{AgBr}/\text{Ag}}^\ominus = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 0.0711$

$K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.04 \times 10^{-13}$

12题26号一种方法:

(2) 将该正极设计的电池反应写出:

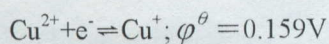
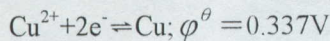


$$E^\ominus = \varphi_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^\ominus - \varphi_{(\text{AgBr}/\text{Ag})}^\ominus = 0.728 \text{ (V)}$$

$$\lg K^\ominus = \lg 1/K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr}) = \frac{2 E^\ominus}{0.0592} = \frac{0.728}{0.0592}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr}) = 5.04 \times 10^{-13}$$

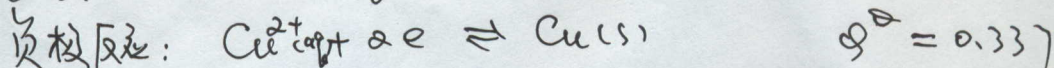
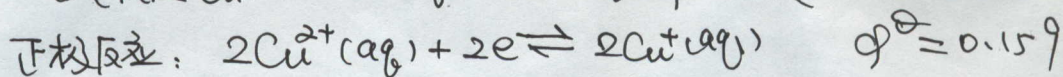
13. 已知下列标准电极电势:



(1) 计算反应: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ 的平衡常数;

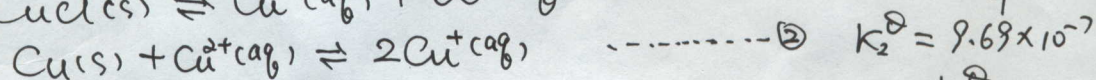
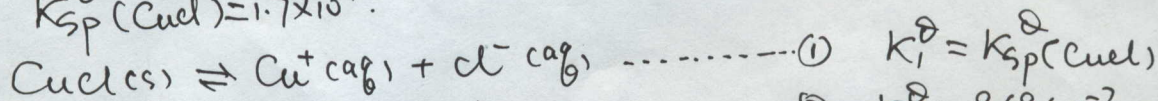
(2) 已知 $K_{sp}^\ominus(\text{CuCl}) = 1.2 \times 10^{-6}$, 试计算反应: $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}(\text{s})$ 的平衡常数。

解: (1) 电池反应 $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+(\text{aq})$ 可认为是由:



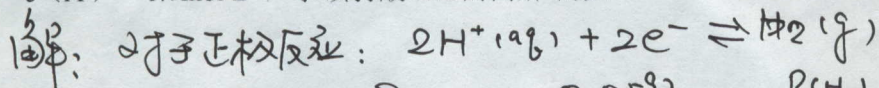
$$E^\ominus = 0.159 - 0.337 = -0.178 \quad \lg K^\ominus = \frac{2 \times (-0.178)}{0.0592} \quad K^\ominus = 9.69 \times 10^{-7}$$

$$(2) K_{sp}^\ominus(\text{CuCl}) = 1.7 \times 10^{-7}$$



$$\text{②} - \text{①} \times 2 \text{ 得: } \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{CuCl}(\text{s}) \quad K^\ominus = \frac{K_2^\ominus}{K_1^{\ominus 2}} = 3.35 \times 10^7$$

16. 已知某原电池的正极是氢电极 ($p(\text{H}_2) = 101.325\text{KPa}$), 负极的电极电势是恒定的。当氢电极中 $\text{pH} = 4.008$ 时, 该电池的电动势是 0.412V ; 如果氢电极中所用的溶液改为一未知 $c(\text{H}^+)$ 的缓冲溶液, 又重新测得原电池的电动势为 0.427V 。计算该缓冲溶液的 H^+ 浓度和 pH 值。如该缓冲溶液中 $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-) = 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求该弱酸 HA 的离解常数。



$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{p(\text{H}_2)/p^\ominus}{c_{\text{H}^+}^2} = -0.0592 \text{pH} \quad (\text{V})$$

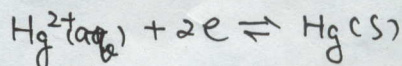
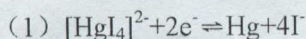
$$\text{又因为 } E = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi(-)$$

$$\begin{cases} 0.412 = -0.0592 \times 4.008 - \varphi(-) \\ 0.427 = -0.0592 \times \text{pH}(\text{未}) - \varphi(-) \end{cases} \Rightarrow \text{pH}(\text{未}) = 3.755$$

$$\Rightarrow C(\text{H}^+) = 1.76 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

$$C(\text{HA}) = C(\text{A}^-) = 1.0, \quad \text{pH} = \text{pK}_a = 3.755 \quad K_a = 1.76 \times 10^{-4}$$

18. 根据有关配合物的稳定常数和有关电对的 φ^\ominus 值, 计算下列半反应的 φ^\ominus 值。



解: $\varphi^\ominus([\text{HgI}_4]^{2-}/\text{Hg}) = \varphi^\ominus(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) + \frac{0.0592}{2} \lg C_{\text{Hg}^{2+}} = 0.8519 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{K_{\text{稳}}}$

$$= 0.8519 - \frac{0.0592}{2} \lg (5.66 \times 10^{29}) = -0.0288 \text{ (V)}$$

(2) $\varphi^\ominus[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}] = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{0.0592}{1} \lg \frac{K_{\text{稳}}^\ominus[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]}{K_{\text{稳}}^\ominus[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}]}$

$$= (0.769) - 0.0592 \lg \frac{1.6 \times 10^{20}}{1.7 \times 10^5} = -0.12 \text{ (V)}$$