第八章 作业(p_{278-9})

8: 解释现象

1) B: 缺电子原子；Si有3d轨道，参与杂化扩展成键；能接受O或F的孤对电子，易水解。

$4\ BF_3 + 3\ H_2O == 3\ HBF_4 + H_3BO_3$

$3\ SiF_4 + 4\ H_2O == 2\ H_2SiF_6 + H_4SiO_4\downarrow$

CF_4中C: 满足8电子要求，且无可扩展的轨道

2) $SiO_3^{2-} + H_2O + CO_2 == H_4SiO_4\downarrow + CO_3^{2-}$

碳酸酸性强于硅酸；且硅酸在水中溶解度较小

3) Si在高温下易与活泼金属或碳反应形成SiC和M_xSi等化合物，不易从纯硅中除去；

B与金属反应形成硼化物，不易除去。

4) Si在氧化性酸中形成SiO_2(不溶于酸)，因而发生钝化；但SiO_2可溶于强碱或HF。

$$Si + 2\,NaOH + H_2O == Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

$$3\,Si + 4\,HNO_3 + 18\,HF == 3\,H_2SiF_6 + 4\,NO\uparrow + 8\,H_2O$$

13 (1) $Ba^{2+} + CO_3^{2-} == BaCO_3\downarrow$ (不水解)

(2) $2Fe^{3+}+3CO_3^{2-} + 3H_2O == 2\ Fe(OH)_3\downarrow+CO_2\uparrow$

完全水解 (Cr^{3+}/Al^{3+}等高价阳离子)

(3) $2Cu^{2+}+2CO_3^{2-}+H_2O$ (部分水解)

$== Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow +CO_2\uparrow$

(4) $2Pb^{2+}+2CO_3^{2-}+H_2O$ (部分水解)

$== Pb_2(OH)_2CO_3\downarrow +CO_2\uparrow$

14: $CO_3^{2-} + H_2O == HCO_3^- + OH^-$ (只考虑第一级水解)

$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.61 \times 10^{-11}} = 1.78 \times 10^{-4}$$

在CO_3^{2-}水解达到平衡时，溶液中$[OH^-] = x\ mol \cdot L^{-1}$

$$\frac{x^2}{(0.10 - x)} = 1.78 \times 10^{-4}$$

溶液中$[OH^-] = 4.13 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$

(1) 对于Al^{3+}，$J = [Al^{3+}] \times [OH^-]^3 = 0.10 \times (4.13 \times 10^{-3})^3$

$= 7.04 \times 10^{-9} > K_{sp}^\ominus(Al(OH)_3)$ $Al(OH)_3$沉淀！

14: 溶液中$[OH^-]= 4.13 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$

(2) Ca^{2+}, $J_1= [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 0.10 \times (0.10-4.13 \times 10^{-3})$

$= 9.59 \times 10^{-3} > K_{sp}^{\ominus}(CaCO_3)$ $CaCO_3$沉淀!

$J_2= [Ca^{2+}] \times [OH^-]^2 = 0.10 \times (4.13 \times 10^{-3})^2 = 1.71 \times 10^{-6} <$

$K_{sp}^{\ominus}(Ca(OH)_2)$ $Ca(OH)_2$不沉淀!

(3) Pb^{2+}, $J_1= [Pb^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 0.10 \times (0.10-4.13 \times 10^{-3})$

$= 9.59 \times 10^{-3} > K_{sp}^{\ominus}(PbCO_3)$ $PbCO_3$沉淀!

$J_2= [Pb^{2+}] \times [OH^-]^2 = 0.10 \times (4.13 \times 10^{-3})^2 = 1.71 \times 10^{-6} >$

$K_{sp}^{\ominus}(Pb(OH)_2)$ $Pb(OH)_2$沉淀! 故生成$Pb_2(OH)_2CO_3$

19: 物质受热分解的产物

1) $2Cu(NO_3)_2 == 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

2) NH_4NO_3的热分解较为复杂，温度影响明显。

(a) $NH_4NO_3 == N_2O\uparrow + 2\ H_2O$;

(b) $2\ NH_4NO_3 == 2\ N_2\uparrow + O_2\uparrow + 4H_2O$

(c) $4\ NH_4NO_3 == 3N_2\uparrow + 2NO_2\uparrow + 8H_2O$

3) $(NH_4)_2Cr_2O_7 == N_2\uparrow + 4\ H_2O + Cr_2O_3$

4) $2Na_2HPO_4 == Na_2P_2O_7$ (焦磷酸盐) + H_2O

5) $2NaH_2PO_4 == Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$ (169 °C)

→ $NaPO_3$ (偏磷酸盐) (240 °C)

6) $2\ NaN_3 == 2\ Na + 3\ N_2\uparrow$

24: $NO_3^- + 4H^+ + 3e == NO\uparrow + 2H_2O$ $E_1^\ominus = 0.96\ V$

$Au^{3+} + 3e == Au$ $E_2^\ominus = 1.498\ V$

$AuCl_4^- + 3e == Au + 4\ Cl^-$ $E_3^\ominus = 1.000\ V$

通过标准电极电势来计算Au与HNO_3或王水的反应的标准电动势。

对于前者，$E^\ominus = 0.96 - 1.498 = -0.538 < -0.20\ V$，反应不可自发进行；

对于后者，$E^\ominus = 0.96 - 1.000 = -0.04\ V$。

该反应可通过改变反应物的浓度实现自发。

当有HCl存在时:

$$Au + NO_3^- + 4H^+ + 4Cl^- == AuCl_4^- + NO + 2H_2O$$

$$E = E^{\theta} - \frac{0.0592}{3}\lg\frac{[AuCl_4^-](\frac{p_{NO}}{p_{标}})}{[NO_3^-][H^+]^4[Cl^-]^4}$$

在王水中，$[HCl] = 9\ mol\cdot L^{-1}$; $[HNO_3] = 4\ mol\cdot L^{-1}$

设$p_{NO} = 100\ kPa$, $[AuCl_4^-] = 1\ mol\cdot L^{-1}$

$$E = (-0.04) - \frac{0.0592}{3}\lg\frac{1\times 1}{4\times[13]^4[9]^4}$$

$$= 0.135(V)$$

当有HCl存在时:

$$Au + NO_3^- + 4H^+ + 4Cl^- == AuCl_4^- + NO + 2H_2O$$

$$E = E^{\theta} - \frac{0.0592}{3}\lg\frac{[AuCl_4^-](\frac{p_{NO}}{p_{标}})}{[NO_3^-][H^+]^4[Cl^-]^4}$$

由能斯特方程知，当反应达平衡时，最低的

$[Cl^-] = 3.22\ mol\cdot L^{-1}$ (假设其他为热力学标态)