

第六章溶液化学 PPT 中练习题参考答案

6.2 下列几种溶液中,蒸气压最低的是(C)

- (A) $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$ (B) $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HAc}$
(C) $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (D) $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CO}(\text{NH}_2)_2$

6.3 同温下, 渗透压最大的水溶液是(A)

- (A) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$ (B) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KNO}_3$
(C) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HCOOH}$ (D) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 蔗糖溶液

6.5 指出下列物质哪些是酸,哪些是碱,哪些既是酸又是碱(两性),并写出它们对应的共轭碱或酸的形式.

H_2SO_4 ; CO_3^{2-} ; HCO_3^- ; H_2O ; NH_3 ; NO_2^- ; H_2PO_4^- ; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

解: 质子酸: H_2SO_4 (共轭碱 HSO_4^-); $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (共轭碱 $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$);

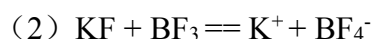
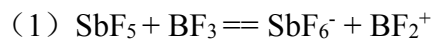
质子碱: CO_3^{2-} (共轭酸 HCO_3^-); NO_2^- (共轭酸 HNO_2);

两性物质: HCO_3^- ; H_2O ; NH_3 ; H_2PO_4^- ;

共轭酸: H_2CO_3 ; H_3O^+ ; NH_4^+ ; H_3PO_4 ;

共轭碱: CO_3^{2-} ; OH^- ; NH_2^- ; HPO_4^{2-}

6.6 根据酸碱电子理论, 判断 BF_3 在下列两个反应中所起的作用。



在(1)反应中它是电子(路易斯)碱; 在(2)反应中它是电子(路易斯)酸。

6.7 NH_3 、 Cu^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 四种分子和离子中,

(1) 既是质子酸又是质子碱有 NH_3 和 HCO_3^- ; 它们对应的共轭酸和共轭碱是 NH_3 的共轭酸为 NH_4^+ , 其共轭碱为 NH_2^- ; HCO_3^- 的共轭酸为 H_2CO_3 , 其共轭碱为 CO_3^{2-} 。;

(2) 既是 Lewis(电子)碱又是质子碱的有 NH_3 和 Cl^- ;

(3) 是 Lewis 酸而不是质子酸有 Cu^{2+} ;

(4) 是质子酸而不是 Lewis 酸的是 HCO_3^-

6.8 根据软硬酸碱概念, 下列物质属软酸的是 (B)

- (A) H^+ (B) Ag^+ (C) NH_3 (D) AsH_3

6.9 请用软硬酸碱理论解释为什么 Hg 在自然界中以辰砂(组成为 HgS)矿形式存在?

解: 因 Hg^{2+} 为软酸, 与软碱 S^{2-} 结合形成的酸碱配合物 HgS 非常稳定, 所以在自然界中 Hg 以辰砂矿形式存在。

6.10 已知 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液, 问:

A: 它们的酸的浓度如何?

B: 它们的溶液酸度如何?

C: 它们的 pH 值又如何?

D: 上述溶液均稀释 1 倍, 其酸的浓度, 溶液酸度和 pH 值均如何变化?

解: A: 它们酸的浓度相等;

B: 溶液的酸度不等

C: 它们的 pH 值不等, HCl 溶液的 pH 值小于 HAc 溶液;

D: 对于 HCl 溶液, 稀释 1 倍, 氢离子浓度也稀释 1 倍。但 HAc 却不是这样, 氢离子浓度变为为原来的 $\sqrt{0.5}$ 倍。

6.12 将 2.0mL $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 加入 48.0mL 水中配成溶液, 测得该溶液的 pH 与某弱酸 HA ($K_a^\theta=4.0\times 10^{-5}$) 溶液的 pH 完全相同, 求弱酸 HA 的浓度是多少? 如果 NaA 溶液的 pH=9.00, 此溶液的浓度是多少?

解: HCl 溶液的浓度为:

$$2.0\times 0.10/(2+48)=0.0040(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{ 即}$$

$$[\text{H}^+]=0.004(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

由 $[\text{H}^+]=\sqrt{K_a^\theta c}$ 得:

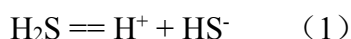
$$\therefore c = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a^\theta} = \frac{0.0040^2}{4.0\times 10^{-5}} = 0.40(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

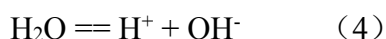
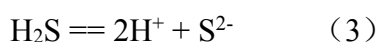
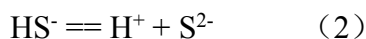
对于平衡: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b^\theta c_{\text{盐}}} = \sqrt{\frac{K_w^\theta}{K_a^\theta} \times c_{\text{盐}}}$$

$$\therefore c_{\text{盐}} = \frac{[\text{OH}^-]^2 K_a^\theta}{K_w^\theta} = \frac{(10^{-5})^2 \times 4.0 \times 10^{-5}}{10^{-14}} = 0.40(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

6.14 在硫化氢溶液中, 同时存在以下几个平衡:





问:(1)体系中哪个平衡占主导?

(2)上面的(1)至(4)式中均出现 H^+ ,这些氢离子的浓度是否相等?

(3)该溶液的氢离子浓度如何计算?为什么这样计算?

解:(1) 平衡 (1) 占主导

(2) 在同一均相中,一种物质只有一种浓度,所以这些平衡中的氢离子的浓度均相等;

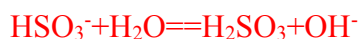
(3) 因溶液中的 $[\text{H}^+]$ 主要由平衡(1)控制,其它平衡对 $[\text{H}^+]$ 浓度的贡献均可忽略不计,所以 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}^0 c}$ 。

6.16 指出下列溶液是显酸性还是碱性,并简述原因.

NaHSO_3 ; NaH_2PO_4 ; Na_2HPO_4 ; NaHC_2O_4

(已知: H_2SO_3 的 $K_{a1}^0=1.7 \times 10^{-2}$; $K_{a2}^0=6.0 \times 10^{-8}$; H_3PO_4 的 $K_{a1}^0=6.7 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^0=6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^0=4.5 \times 10^{-13}$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a1}^0=5.4 \times 10^{-2}$, $K_{a2}^0=5.4 \times 10^{-5}$)

解: 对于 NaHSO_3 溶液,存在平衡:



$$K_{b2}^0 = K_w^0 / K_{a1}^0 = 5.9 \times 10^{-13}$$

$$\therefore K_{a2}^0 > K_{b2}^0$$

\therefore 溶液显酸性.

同理: 对于 NaH_2PO_4 溶液, 因 $K_{a2}^0(6.2 \times 10^{-8}) > K_{b3}^0(1.5 \times 10^{-12})$, 溶液显酸性。

对于 Na_2HPO_4 溶液, 因 $K_{a3}^0(4.5 \times 10^{-13}) < K_{b3}^0(1.6 \times 10^{-7})$, 溶液显碱性。

对于 NaHC_2O_4 溶液, 因 $K_{a2}^0(5.4 \times 10^{-5}) > K_{b2}^0(1.9 \times 10^{-13})$, 溶液显酸性。

6.30 把下列化合物改写为配合物的形式,并指出其对应的配离子,中心离子和配位数.

化合物	配离子	中心离子	配位数
$3\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	Co(III)	6
$\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	Co(III)	6
$2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Fe(II)	6
$2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2$	PtCl_4^{2-}	Pt(II)	4

$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 或 $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	Cr(III)	6
---	--	------------------	---

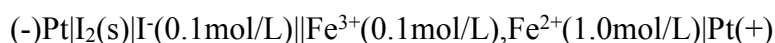
6.31 命名下列配合物:

- (1) $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
- (2) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{SCN}$
- (3) $[\text{PtNO}_2\text{NH}_3(\text{NH}_2\text{OH})(\text{Py})]\text{Cl}$
- (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

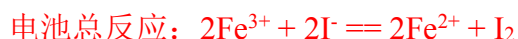
解: (1) 硫酸 (一)亚硝酸根 · 五氨合钴(III)
 (2) 硫氰酸(一)氯 · (一)硝基 · 二(乙二胺)合钴(III)
 (3) 一氯化(一)硝基 · (一)氨 · (一)羟氨 · (一)吡啶合铂(II)
 (4) 三硝基 · 三氨合钴(III)

6.32 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 的名称为 三氯化三(乙二胺)合钴(III), 中心离子及其价数为 Co(III), 配体及其配位原子为 en 和 N, 内界为 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, 外界为 Cl⁻, 内界与外界之间的化学键为 离子键, 而内界中中心离子与配位原子之间的化学键为 共价键, 配离子所带电荷为 +3, 配位数为 6。

6.39 写出下列原电池的电极反应和电池总反应



解: 正极: $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; 负极: $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$



6.40 把反应: $5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ 组成原电池, 写出其正确的原电池符号和正负极反应.

解: 正极: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$; 负极: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

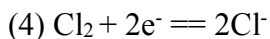
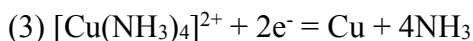
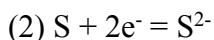
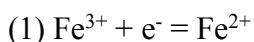


6.42 是否所有的标准电极电势都可用上述的实验方法直接测得?如 Fe, Ni, W 等金属的电极电势如何获得?活泼金属 Na, K, Li 等遇水立即反应, 又如何获得其半反应: $\text{M}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{M}(\text{s})$ 的电极电势值?

解: 并不是所有的标准电极电势都可用与氢电极组成原电池方法的直接测得. 如 Fe, Ni, W 等金属的电极电势就不能采用此法, 因这些电极难以建立稳定的平衡电势, 即不能形成稳定的可逆电极系统, 则不能用实验方法测得. 同样, 由于活泼金属 Na, K, Li 等遇水立即反应, 这些金属在水溶液中也不能建立稳定的平衡电势, 无法

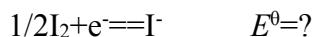
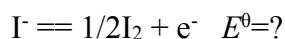
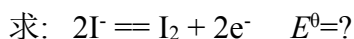
直接测定.对于这些电极,可根据热力学数据计算得到.

6.43 下列几个电极反应,你认为应排入酸表还是碱表?为什么?



解: (1) 和 (4) 归入酸表, 因为根据 Fe^{3+} 的形式, 只可能存在于酸性溶液中。而对于不受介质影响的半反应 (例如(4)), 一般也归入酸表中。(2) 和 (3) 归入碱表, 因依据离子的存在形式和溶液的酸碱性判断, S^{2-} 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 均只能在碱性溶液中存在。

6.44 已知,半电池反应: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$, $E^0 = 0.535\text{V}$



解: 电极电势 E^0 是强度性质的函数, 与半电池的书写方式无关, 所以它们的 E^0 均为 0.535V 。

6.45 根据下列电极电势值回答下列问题:

	E^0/V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0.54
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.44

(1) 哪个是最强的氧化剂, 哪个是最强的还原剂?

(2) 要使 Cl^- 氧化应选何氧化剂?

(3) 要使 Fe^{3+} 还原应选何还原剂?

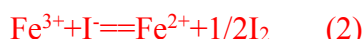
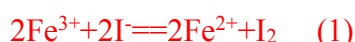
解: (1) 最强的氧化剂为 MnO_4^- , 最强的还原剂为 Fe ;

(2) 选做氧化剂的电对的 E^0 大于 1.36 的即可, 即只有 MnO_4^- 可以;

(3) 选做还原剂电对的 E^0 小于 0.77 的即可, 即 I^- 和 Fe 均可。

6.47 平衡常数 K 值与方程式的书写方式有关, 而 E_{MF}^0 、 E^0 又与方程式的书写方式无关, 但 K^0 值与 E^0 又满足 6.46 关系式, 这是否矛盾? 为什么?

解：不矛盾.以反应 $2\text{Fe}^{3+}+2\text{I}^{-}\rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}+\text{I}_2$ 为例.



反应(1)的 $\lg K^{\ominus}_1=n_1E_{\text{MF}}^{\ominus}/0.0592=2E_{\text{MF}}^{\ominus}/0.0592$

反应(2)的 $\lg K^{\ominus}_2=n_2E_{\text{MF}}^{\ominus}/0.0592=E_{\text{MF}}^{\ominus}/0.0592$

$$\therefore K^{\ominus}_1=K^{\ominus}_2{}^2$$

6.50 我们在原子结构一章有此结论:碱金属从上到下,金属活泼性依次增强,即 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$. 而根据它们的标准电极电势, $E^{\ominus}(\text{Li}^+/\text{Li})=-3.04\text{V}$; $E^{\ominus}(\text{Na}^+/\text{Na})=-2.71\text{V}$; $E^{\ominus}(\text{K}^+/\text{K})=-2.93\text{V}$, 则还原性: $\text{Li} > \text{K} > \text{Na}$. 如何解释这一矛盾?通过玻恩-哈伯循环的计算来说明为什么 $E^{\ominus}(\text{Li}^+/\text{Li})$ 小于 $E^{\ominus}(\text{Na}^+/\text{Na})$?

解: 在原子结构一章, 我们由元素的电离势结果获得了金属活泼性从上到下依次增强, 它描述的变化过程为:

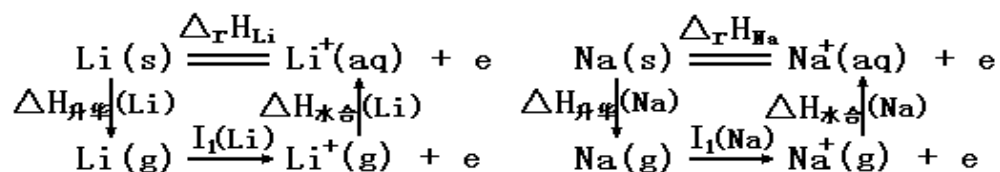


而电极电势描述的过程是在水溶液中:



两个反应的条件是不同的(始态和终态不同),因此结论会不同.

由玻恩-哈伯循环得:



$$\Delta_r H_{\text{Li}} = \Delta H_{\text{升}}(\text{Li}) + I_1(\text{Li}) + \Delta H_{\text{水合}}(\text{Li})$$

$$\Delta_r H_{\text{Na}} = \Delta H_{\text{升}}(\text{Na}) + I_1(\text{Na}) + \Delta H_{\text{水合}}(\text{Na})$$

虽然升华热和电离势都是 Li 略大于 Na(均为吸热), 但由于 Li^+ 离子半径特别小, 其水合能(放热)远大于 Na^+ , 最终使得 $\Delta_r H_{\text{Li}} < \Delta_r H_{\text{Na}}$, 所以 Li 的 $E^{\ominus}(\text{Li}^+/\text{Li})$ 特别小.

6.52 写出下列电极反应的能斯特方程表示式



解 (1) $E_{\text{Br}_2/\text{Br}^{-}} = 1.065 - \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{Br}^{-})^2$

$$(2) \quad E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1.228 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{H}^+)^4}$$

$$(3) \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 - \frac{0.0592}{4} \lg \frac{1}{c(\text{H}^+)^4 \cdot (p_{\text{O}_2} / p^\ominus)}$$

6.60 由 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ 和 $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ 的标准电极电势, 求算 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ 的标准电极电势.

解: 电极反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ (1)

$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ (2)

两式相减得: $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ (3)

因电极电势为强度性质的物理量, 不能直接相加减, 但 $\Delta_r G^\ominus$ 为广度性质的函数, 则:

$$\Delta_r G_3^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus - \Delta_r G_2^\ominus$$

即 $-n_3 F(E_{\text{MF}}^\ominus)_3 = -n_1 F(E_{\text{MF}}^\ominus)_1 - [-n_2 F(E_{\text{MF}}^\ominus)_2]$

把所有半反应均与标准氢电极组成原电池, 所以:

$$-n_3 F E_3^\ominus = -n_1 F E_1^\ominus - (-n_2 F E_2^\ominus)$$

即:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus = \frac{n_1 E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - n_2 E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus}{n_3} = \frac{2 \times 0.345 - 1 \times 0.522}{1} \\ = 0.168(\text{V})$$