

第六章作业参考答案

5. 一弱酸HA, 在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中有2.0%的弱酸解离。试计算:

(1) HA的解离平衡常数;

(2) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HA溶液50 mL与 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液25 mL混合后, 溶液的pH值为多少?

解: (1) 依据题意, 溶液中的 $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 0.10 \times 2.0\% = 2.0 \times 10^{-3} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$, 因酸的解离度小于5%, 则

$$K_a^\ominus = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{c} = \frac{(2.0 \times 10^{-3})^2}{0.10} = 4.1 \times 10^{-5}$$

(2) 混合后的溶液组成为含 HA-NaA 的缓冲液, 其中, $[\text{HA}] = [\text{A}^-] = \frac{0.10 \times 25}{50 + 25} = 0.0333 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

则该溶液的

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} = -\lg 4.1 \times 10^{-5} - \lg \frac{0.0333}{0.0333} = 4.39$$

9. $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 溶液 100 mL 和 $0.35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 溶液 50 mL 混合后, 溶液的 pH 值为多少? 若向该混合液中加入 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 50 mL, 溶液的 pH 值为多少? 已知: H_3PO_4 的 $K_{a1}^\ominus = 6.7 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^\ominus = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^\ominus = 4.5 \times 10^{-13}$, 并假设混合后总体积等于混合前各溶液的体积之和。

解: 混合后的溶液中, $c_{\text{酸}} = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{0.25 \times 100}{150} = 0.17 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$; $c_{\text{盐}} = c(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{0.35 \times 50}{150} = 0.12 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 。由缓冲溶液 pH 值公式得

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2}^\ominus - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} = -\lg 6.2 \times 10^{-8} - \lg \frac{0.17}{0.12} = 7.06$$

加入 NaOH 后, $c'_{\text{酸}} = (0.17 \times 150 - 0.10 \times 50) / 200 = 0.103 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

$c'_{\text{盐}} = (0.12 \times 150 + 0.10 \times 50) / 200 = 0.115 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2}^\ominus - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{盐}}} = -\lg 6.2 \times 10^{-8} - \lg \frac{0.103}{0.115} = 7.26$$

10. 计算含 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCN 的混合溶液中的 CN^- 的浓度。

解: 已知 HCN 的 $K_a^\ominus = 5.8 \times 10^{-10}$ 。由于盐酸完全电离, 产生的 H^+ 抑制 HCN 的解离, 因此溶液中的 $[\text{H}^+]$ 浓度完全由 HCl 控制, 即: $[\text{H}^+] = 0.10 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 。设平衡后 $[\text{CN}^-] = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



平衡浓度 $0.10 - x$ 0.10 x

代入平衡常数表达式

$$\frac{x \times 0.10}{0.10 - x} = K_a^\ominus = 5.8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = 5.8 \times 10^{-10} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

12. 计算下列溶液的 pH 值:

(1) 50 mL 0.40 mol·L⁻¹ NaAc 和 50 mL 0.10 mol·L⁻¹ HCl 混合后的溶液;

(2) 50 mL 0.20 mol·L⁻¹ NH₃·H₂O 和 50 mL 0.20 mol·L⁻¹ HCl 混合后的溶液;

(3) 0.20 mol·L⁻¹ 的 KHC₂O₄(草酸氢钾)和 0.10 mol·L⁻¹ HCl 等体积混合后的溶液。

已知 HAc 的 $K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$; NH₃ 的 $K_b^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$; H₂C₂O₄ 的 $K_{a1}^\ominus = 5.4 \times 10^{-2}$; $K_{a2}^\ominus = 5.4 \times 10^{-5}$

解: (1) 混合后 $\alpha(\text{NaAc}) = 0.30 \times \frac{50}{100} = 0.15 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$

$$\alpha(\text{HAc}) = 0.10 \times \frac{50}{100} = 0.050 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

混合溶液为由 HAc-NaAc 组成的缓冲溶液, 所以

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{NaAc})} = 4.74 - \lg \frac{0.050}{0.15} = 5.22$$

(2) 混合后, $\alpha(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该溶液为含 NH₄⁺ 的一元弱酸溶液, 所以

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus} \times c} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times 0.10} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

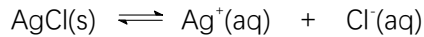
$$\text{pH} = 5.13$$

(3) 混合后, $\alpha(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.10/2 = 0.050 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$; $\alpha(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 0.10/2 = 0.050 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ 。溶液为由 H₂C₂O₄-HC₂O₄⁻ 组成的缓冲液, 所以

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1}^\ominus - \lg \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 1.27 - \lg \frac{0.050}{0.050} = 1.27$$

17. 计算 0.10 mol AgCl 在 1 升纯水和 1 升 0.10 mol·L⁻¹ 的 HCl 中的溶解度分别是多少? (已知 AgCl 的 $K_{sp}^\ominus = 1.8 \times 10^{-10}$)

解: 设 AgCl 在纯水和 0.10 mol·L⁻¹ HCl 中溶解度分别为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于沉淀-溶解平衡



$$\text{在纯水中 } K_{sp}^\ominus = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = 1.3 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{在 } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 的 HCl 中 } K_{sp}^\ominus = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = y(0.1+y) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore y = 1.8 \times 10^{-9} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

18. 向含 0.10 mol·L⁻¹ ZnCl₂ 和 0.10 mol·L⁻¹ MnCl₂ 的混合溶液不断通入硫化氢气体使其达饱和, 问应将 H⁺ 浓度控制在什么范围就能把 Zn²⁺ 和 Mn²⁺ 分开?

解: 已知: $K_{sp}^\ominus(\text{ZnS}) = 1.2 \times 10^{-23}$; $K_{sp}^\ominus(\text{MnS}) = 1.4 \times 10^{-15}$; H₂S 的 $K_{a1}^\ominus K_{a2}^\ominus = 1.07 \times 10^{-21}$

因为 $K_{sp}^\ominus(\text{ZnS}) < K_{sp}^\ominus(\text{MnS})$, 所以应控制 ZnS 沉淀完全而 MnS 不沉淀, 即: $[\text{Zn}^{2+}] \leq 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$

ZnS 沉淀完全时的:

$$[S^{2-}]_1 = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{ZnS})}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1.2 \times 10^{-23}}{10^{-5}} = 1.2 \times 10^{-18} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

MnS 刚开始沉淀时的:

$$[S^{2-}]_2 = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{MnS})}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{1.4 \times 10^{-15}}{0.10} = 1.4 \times 10^{-14} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

对于平衡: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

ZnS 沉淀完全时体系的:

$$[\text{H}^+]_1 = \sqrt{\frac{K_{a1}^{\ominus} K_{a2}^{\ominus} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]_1}} = \sqrt{\frac{1.07 \times 10^{-22}}{1.2 \times 10^{-18}}} = 9.44 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$\therefore \text{pH}_1 = 2.03$

同理, MnS 开始沉淀时体系的:

$$[\text{H}^+]_2 = \sqrt{\frac{K_{a1}^{\ominus} K_{a2}^{\ominus} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]_2}} = \sqrt{\frac{1.07 \times 10^{-22}}{1.4 \times 10^{-14}}} = 8.74 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$\therefore \text{pH}_2 = 4.06$

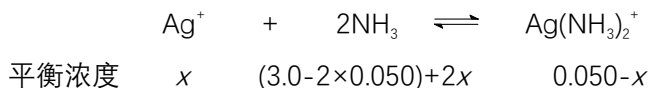
所以应将 H^+ 浓度控制在 $9.44 \times 10^{-3} - 8.74 \times 10^{-5}$ 范围之内, 即将体系 pH 值控制在 2.03-4.06 之间就能把 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 分开。

32 . 向 50 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液中加入相对密度为 $0.932 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、含 NH_3 18.24% 的氨水 30 mL 后, 加水稀释至 100 mL, 求此溶液中 Ag^+ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 NH_3 的浓度。(已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $K_{\text{稳}}^{\ominus} = 1.67 \times 10^7$)

解: NH_3 的初始浓度 = $\frac{0.932 \times 0.1824 \times 1000 \times 30}{17 \times 100} = 3.0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

Ag^+ 的初始浓度 = $\frac{50 \times 0.10}{100} = 0.050 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

因 NH_3 大大过量, 则混合后首先生成 $0.050 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子。设平衡后解离出 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ag^+



代入稳定常数表达式

$$K_{\text{稳}}^{\ominus} = \frac{0.050 - x}{x(2.9 + 2x)^2} = 1.67 \times 10^7$$

因 x 很小, 则 $2.9 + 2x \approx 2.9$; $0.050 - x \approx 0.050$, 解上述方程得

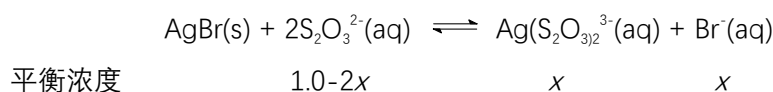
$$x = [\text{Ag}^+] = 3.6 \times 10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$\therefore [\text{NH}_3] = 2.9 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.050 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

35 . 计算 AgBr 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中的溶解度 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。500 mL 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

Na₂S₂O₃溶液可溶解AgBr多少克? 已知: [Ag(S₂O₃)₂]³⁻的 $K_{\text{稳}}^{\ominus}=2.9 \times 10^{13}$, AgBr的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}=5.3 \times 10^{-13}$ 。

解: 设 AgBr 在 1.0 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液中的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于平衡:



反应的平衡常数:

$$K^{\ominus} = \frac{[\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{Br}^{-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = K_{\text{sp}}^{\ominus} \cdot K_{\text{稳}}^{\ominus} = 5.3 \times 10^{-13} \times 2.9 \times 10^{13} = 15.4$$

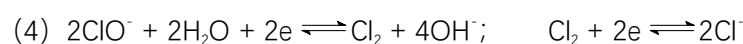
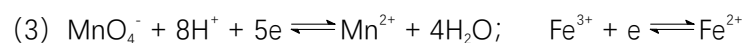
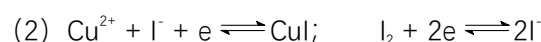
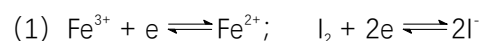
代入平衡浓度得:

$$K^{\ominus} = \frac{x^2}{(1.0-2x)^2} = 15.4$$

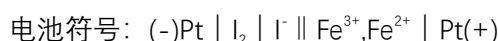
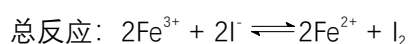
解得: $x = 0.443(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

500 mL 1.0 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液可溶解的 AgBr 为 $0.500 \times 0.443 \times 188 = 41.6(\text{g})$

40. 写出下列各对半反应组成的原电池的电池反应、电池符号, 并计算标准电池电动势。

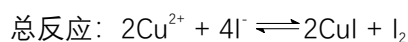


解: (1) 已知 $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.770 \text{ V}$; $E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-})=0.535 \text{ V}$;



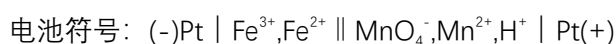
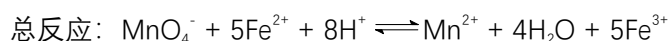
电动势: $E_{\text{MF}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0.770 - 0.535 = 0.235(\text{V})$

(2) 已知 $E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})=0.860 \text{ V}$; $E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-})=0.535 \text{ V}$;



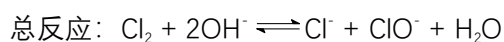
电动势: $E_{\text{MF}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) - E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0.860 - 0.535 = 0.325(\text{V})$

(3) 已知 $E^{\ominus}(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+})=1.51 \text{ V}$; $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.770 \text{ V}$;



电动势: $E_{\text{MF}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}) - E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.51 - 0.770 = 0.740(\text{V})$

(4) 已知 $E^{\ominus}(\text{ClO}^{-}/\text{Cl}_2)=0.40 \text{ V}$; $E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-})=1.36 \text{ V}$;



$$\text{电动势: } E_{\text{MF}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^{\ominus}(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2) = 1.36 - 0.40 = 0.96(\text{V})$$

44. 将铜片插入盛有 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液的烧杯中, 银片插入盛有 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液的烧杯中。

- (1) 写出该原电池的符号;
- (2) 写出电极反应式和原电池的电池反应;
- (3) 求该电池的电动势;
- (4) 若加氨水于 CuSO_4 溶液中, 电池电动势如何变化? 若加氨水于 AgNO_3 溶液中, 情况又是怎样的? (定性回答)

解: (1) 原电池符号: $(-)\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Ag}^+(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{Ag}(+)$

(2) 正极: $\text{Ag}^+(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

负极: $\text{Cu}^{2+}(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$

电池总反应: $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) + 2\text{Ag}$

(3) 电池的电动势

$$E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Ag}^+)^2} = 0.800 - 0.340 - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{0.5}{(0.5)^2} = 0.451(\text{V})$$

(4) 当加氨水于 CuSO_4 溶液中, 由于 Cu^{2+} 形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子, 导致氧化型的浓度大大减小, 则电极电势 $E^{\ominus}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}]$ 减小。因负极 E^{\ominus} 减小, 则电池电动势增大。当加氨水于 AgNO_3 溶液中, 因形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子, 导致 $E^{\ominus}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}]$ 减小, 由于作正极, 则电池电动势将减小。

50. 已知: $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} \quad E^{\ominus} = 0.800 \text{ V}$

$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^- \quad E^{\ominus} = 0.0713 \text{ V}$

$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^- \quad E^{\ominus} = -0.152 \text{ V}$

求 AgBr , AgI 在 298K 时的溶度积常数 K_{sp}^{\ominus} 。

解: 设 $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ 为正极; $\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$ 为负极, 则电池总反应为:

$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}$

$$\lg K_1^{\ominus} = \frac{nE_{\text{MF}}^{\ominus}}{0.0592} = \frac{1 \times (0.800 - 0.0713)}{0.0592} = 12.31$$

$$\therefore K_1^{\ominus} = 2.04 \times 10^{12}, \quad K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgBr}) = \frac{1}{K_1^{\ominus}} = 4.90 \times 10^{-13}$$

同理: 设 $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ 为正极; $\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$ 为负极; 则电池总反应为:

$\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}$

$$\lg K_2^\ominus = \frac{nE_{\text{MF}}^\ominus}{0.0592} = \frac{1 \times (0.800 + 0.152)}{0.0592} = 16.08$$

$$\therefore K_2^\ominus = 1.20 \times 10^{16}, \quad K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI}) = \frac{1}{K_2^\ominus} = 8.36 \times 10^{-17}$$