

第六章 PPT 中练习的参考答案

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 $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$);

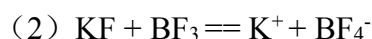
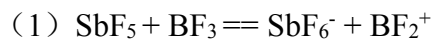
质子碱: CO_3^{2-} (共轭酸 HCO_3^-); NO_2^- (共轭酸 HNO_2);

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 $2.0\text{mL } 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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:

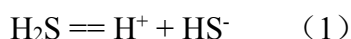
$$\therefore c = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a^\theta} = \frac{0.0040^2}{4.0 \times 10^{-5}} = 0.40 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

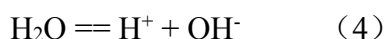
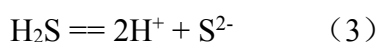
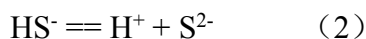
对于平衡: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

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

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

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;

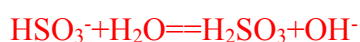
(3) 因溶液中的 $[\text{H}^+]$ 主要由平衡(1)控制,其它平衡对 $[\text{H}^+]$ 浓度的贡献均可忽略不计,所以 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}^0 c}$ 。

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.

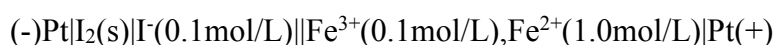
6.30 把下列化合物改写为配合物的形式,并指出其对应的配离子,中心离子和配位数.

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

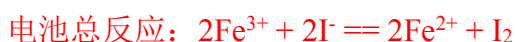
2KCl·PtCl ₂	PtCl ₄ ²⁻	Pt(II)	4
CrCl ₃ ·4H ₂ O	[CrCl ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ 或 [CrCl ₃ (H ₂ O) ₃]	Cr(III)	6

6.32 [Co(en)₃]Cl₃ 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[Co(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： $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$

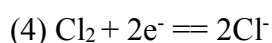
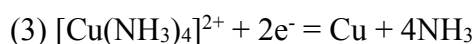
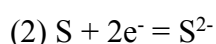
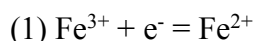


6.40 把反应： $5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ 组成原电池，写出其正确的原电池符号和正负极反应。

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

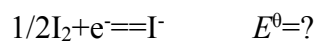
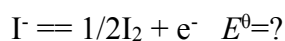
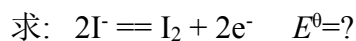


6.43 下列几个电极反应，你认为应排入酸表还是碱表？为什么？



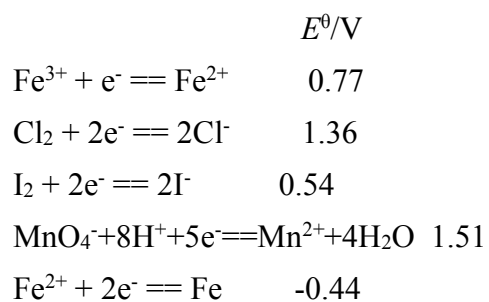
解：(1) 和 (4) 归入酸表，因为根据 Fe^{3+} 的形式，只可能存在于酸性溶液中。而对于不受介质影响的半反应（例如(4)），一般也归入酸表中。(2) 和 (3) 归入碱表，因依据离子的存在形式和溶液的酸碱性判断， S^{2-} 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 均只能在碱性溶液中存在。

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



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:



(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^{\ominus} 大于 1.36 的即可, 即只有 MnO_4^{-} 可以;

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