第六章 溶液平衡测试题

1. 在血液中，H_2CO_3-$NaHCO_3$ 缓冲对的功能之一是从细胞组织中迅速除去运动产生的乳酸(HLac：K_a(HLac) = 8.4 × 10^{-4})。

(1) 已知 $K_{a1}(H_2CO_3)$= 4.3×10^{-7}，求 HLac + HCO_3^- ⇌ H_2CO_3 + Lac^-的平衡常数 K；

(2) 在正常血液中，[H_2CO_3] = 1.4×10^{-3} mol·L^{-3}，[HCO_3^-] = 2.7×10^{-2}mol·L^{-1}。求血液的 pH 值；

(3) 若 1.0 L 血液中加入 5.0×10^{-3} mol HLac 后，pH 为多少？（40 分）

解：(1) $K=\dfrac{[H_2CO_3][Lac^-]}{[HLac][HCO_3^-]}\cdot\dfrac{[H^+]}{[H^+]}=\dfrac{K(HLac)}{K_1(H_2CO_3)}=\dfrac{8.4\times10^{-4}}{4.3\times10^{-7}}=2.0\times10^3$

(2) $pH = pK_1 - \lg\dfrac{c_a}{c_s} = 6.37 - \lg\dfrac{1.4\times10^{-3}}{2.7\times10^{-2}} = 6.37 - (-1.28) = 7.65$

(3) (3) 设加入 5.0×10^{-3} mol·L^{-1} HLac 后，平衡向右移动，生成了 x mol·L^{-1} 的 H_2CO_3

平衡： HLac + HCO_3^- ⇌ H_2CO_3 + Lac^-

起始浓度 5.0×10^{-3} 2.7×10^{-2} 1.4×10^{-3}

平衡浓度 5.0×10^{-3}-x 2.7×10^{-2}-x 1.4×10^{-3}+x x

代入平衡常数表达式：

$$K=\frac{[H_2CO_3][Lac^-]}{[HLac][HCO_3^-]}=\frac{(0.0014+x)\cdot x}{(0.005-x)(0.027-x)}=2.0\times10^3$$

x=0.005(mol·L^{-1})

$pH = pK_1^{\ominus} - \lg\dfrac{c_a}{c_s} = 6.37 - \lg\dfrac{(1.4+5.0)\times10^{-3}}{(2.7-0.5)\times10^{-2}} = 6.37 - (-0.54) = 6.91$

2. 0.090 mol·L^{-1} $Mn(ClO_4)_2$，0.060 mol·L^{-1} $Cu(ClO_4)_2$，0.45 mol·L^{-1} $HClO_4$ 等体积混合，再通入 H_2S(g)至饱和(其浓度为 0.10 mol·L^{-1})，计算达平衡后该溶液中 Cu^{2+}、Mn^{2+}的离子浓度。(已知：H_2S：K_{a1}=5.7×10^{-8}，K_{a2}=1.2×10^{-15}，K_{sp}(MnS)=1.4×10^{-15}，K_{sp}(CuS)=3.6×10^{-36})（30 分）

解：初始态：[Mn^{2+}] = 0.030 mol·L^{-1}，[Cu^{2+}] = 0.020 mol·L^{-1}，[H^+] = 0.15 mol·L^{-1}

$$[S^{2-}]=\frac{K_1K_2[H_2S]}{[H^+]^2}=\frac{6.8\times10^{-24}}{0.15^2}=3.0\times10^{-22}\ (mol\cdot L^{-1})$$

[Mn^{2+}][S^{2-}] =3.0 × 10^{-22} × 0.030 < K_{sp}(MnS)，所以无 MnS↓ 析出。

[Cu^{2+}][S^{2-}] =3.0 × 10^{-22} × 0.020 > K_{sp}(CuS)，所以 CuS↓ 析出。

由于反应 $Cu^{2+} + H_2S \rightleftharpoons CuS\downarrow + 2H^+$ 平衡常数很大，故 Cu^{2+} 全部生成 CuS

所以 $[H^+] = 0.15 + 2 \times 0.020 = 0.19\ (mol \cdot L^{-1})$

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{0.19^2} = 1.9 \times 10^{-22}\ (mol \cdot L^{-1})$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{sp}(CuS)}{[S^{2-}]} = \frac{3.6 \times 10^{-35}}{1.9 \times 10^{-22}} = 1.9 \times 10^{-14}\ (mol \cdot L^{-1})$$

因 Mn^{2+}不能沉淀，所以$[Mn^{2+}] = 0.30\ mol \cdot L^{-1}$

3. 实验中用 Br_2 水在碱性介质中氧化 Co^{2+}，

已知：$E^{\ominus}(Br_2/Br^-) = 1.07$ V，$E^{\ominus}(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1.84$ V

$K_{sp}(Co(OH)_3) = 1.6 \times 10^{-44}$，$K_{sp}(Co(OH)_2) = 1.6 \times 10^{-15}$

求：(1) $E^{\ominus}(Co(OH)_3/Co(OH)_2)$；

(2) 反应的平衡常数。（30 分）

解：反应方程式： $Co(OH)_2 + \frac{1}{2} Br_2 + OH^- = Co(OH)_3 + Br^-$

(1) $$\varphi^{\ominus}(Co(OH)_3/Co(OH)_2) = \varphi^{\ominus}(Co^{3+}/Co^{2+}) - 0.0591 \lg \frac{K_{sp}(Co(OH)_2)}{K_{sp}(Co(OH)_3)}$$

$$= 1.84 - 0.0591 \lg \frac{1.6 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-44}}$$

$$= 1.84 - 1.71 = 0.13\ V$$

(2) $$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(Br_2/Br^-) - \varphi^{\ominus}(Co(OH)_3/Co(OH)_2) = 1.07 - 0.13 = 0.94(V)$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}}{0.0591} = \frac{1 \times 0.94}{0.0591} = 15.91$$

$$K^{\ominus} = 8.1 \times 10^{15}$$