第 1 章 化学反应中的质量关系和能量关系 习题参考答案

1．解：1.00 吨氨气可制取 2.47 吨硝酸。

2．解：氯气质量为 2.9×10^3g。

3．解：一瓶氧气可用天数

$$\frac{n_1}{n_2}=\frac{(p-p_1)V_1}{p_2V_2}=\frac{(13.2\times10^3-1.01\times10^3)\text{kPa}\times32\text{L}}{101.325\text{kPa}\times400\text{L}\times\text{d}^{-1}}=9.6\text{d}$$

4．解：$T=\frac{pV}{nR}=\frac{MpV}{mR}$

$= 318\ \text{K}\ = 44.9\ ℃$

5．解：根据道尔顿分压定律

$$p_i=\frac{n_i}{n}p$$

$p(N_2) = 7.6\times10^4$ Pa

$p(O_2) = 2.0\times10^4$ Pa

$p(Ar) = 1\times10^3$ Pa

6．解：（1）$n(CO_2)=0.114\text{mol}$；$p(CO_2)=2.87\times10^4$ Pa

（2）$p(N_2)=p-p(O_2)-p(CO_2)=3.79\times10^4\text{Pa}$

（3）$\frac{n(O_2)}{n}=\frac{p(CO_2)}{p}=\frac{2.67\times10^4\text{Pa}}{9.33\times10^4\text{Pa}}=0.286$

7.解：（1）$p(H_2) = 95.43$ kPa

（2）$m(H_2) = \frac{pVM}{RT} = 0.194$ g

8.解：（1）$\xi = 5.0$ mol

（2）$\xi = 2.5$ mol

结论：反应进度(ξ)的值与选用反应式中的哪个物质的量的变化来进行计算无关，但与反应式的写法有关。

9.解：$\Delta U = Q_p - p\Delta V = 0.771$ kJ

10.解：（1）$V_1 = 38.3\times10^{-3}\ \text{m}^3 = 38.3\text{L}$

(2) $T_2 = \frac{pV_2}{nR} = 320\ K$

(3) $-W = -(-p\Delta V) = -502\ J$

(4) $\Delta U = Q + W = -758\ J$

(5) $\Delta H = Q_p = -1260\ J$

11. 解：$NH_3(g) + \frac{5}{4}O_2(g) \xrightarrow[\text{标准态}]{298.15K} NO(g) + \frac{3}{2}H_2O(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus = -226.2\ kJ \cdot mol^{-1}$

12. 解：$\Delta_r H_m = Q_p = -89.5\ kJ$

$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \Delta nRT$

$= -96.9\ kJ$

13. 解：(1) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) = -393.509\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}C(s) \rightarrow CO(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = 86.229\ kJ \cdot mol^{-1}$

$CO(g) + \frac{1}{3}Fe_2O_3(s) \rightarrow \frac{2}{3}Fe(s) + CO_2(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus = -8.3\ kJ \cdot mol^{-1}$

各反应$\Delta_r H_m^\ominus$之和$\Delta_r H_m^\ominus = -315.6\ kJ \cdot mol^{-1}$。

(2) 总反应方程式为

$\frac{3}{2}C(s) + O_2(g) + \frac{1}{3}Fe_2O_3(s) \rightarrow \frac{3}{2}CO_2(g) + \frac{2}{3}Fe(s)$

$\Delta_r H_m^\ominus = -315.5\ kJ \cdot mol^{-1}$

由上看出：(1)与(2)计算结果基本相等。所以可得出如下结论：反应的热效应只与反应的始、终态有关，而与反应的途径无关。

14. 解：$\Delta_r H_m^\ominus$ (3) $= \Delta_r H_m^\ominus$ (2) $\times 3 - \Delta_r H_m^\ominus$ (1) $\times 2 = -1266.47\ kJ \cdot mol^{-1}$

15. 解：（1）$Q_p = \Delta_r H_m^\ominus = = 4\Delta_f H_m^\ominus(Al_2O_3, s) - 3\Delta_f H_m^\ominus(Fe_3O_4, s) = -3347.6\ kJ \cdot mol^{-1}$

（2）$Q = -4141\ kJ \cdot mol^{-1}$

16. 解：（1）$\Delta_r H_m^\ominus = 151.1\ kJ \cdot mol^{-1}$ （2）$\Delta_r H_m^\ominus = -905.47\ kJ \cdot mol^{-1}$ （3）$\Delta_r H_m^\ominus = -71.7\ kJ \cdot mol^{-1}$

17. 解：$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(AgCl, s) + \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - \Delta_f H_m^\ominus(Ag_2O, s) - 2\Delta_f H_m^\ominus(HCl, g)$

$\Delta_f H_m^\ominus(AgCl, s) = -127.3\ kJ \cdot mol^{-1}$

18. 解：$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - \Delta_f H_m^\ominus(CH_4, g)$

$= -890.36\ kJ \cdot mo^{-1}$

$Q_p = -3.69 \times 10^4 kJ$

第 2 章 化学反应的方向、速率和限度 习题参考答案

1. 解：$\Delta_r H_m^\ominus = -3347.6\ kJ \cdot mol^{-1}$；$\Delta_r S_m^\ominus = -216.64\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$；$\Delta_r G_m^\ominus = -3283.0\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$

该反应在 298.15K 及标准态下可自发向右进行。

2. 解：$\Delta_r G_m^\ominus = 113.4\ kJ \cdot mol^{-1} > 0$

该反应在常温(298.15 K)、标准态下不能自发进行。

（2）$\Delta_r H_m^\ominus = 146.0\ kJ \cdot mol^{-1}$；$\Delta_r S_m^\ominus = 110.45\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$；$\Delta_r G_m^\ominus = 68.7\ kJ \cdot mol^{-1} > 0$

该反应在 700 K、标准态下不能自发进行。

3. 解：$\Delta_r H_m^\ominus = -70.81\ kJ \cdot mol^{-1}$；$\Delta_r S_m^\ominus = -43.2\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$；$\Delta_r G_m^\ominus = -43.9\ kJ \cdot mol^{-1}$

（2）由以上计算可知：

$\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15 K) = −70.81 kJ • mol^{-1}; $\Delta_r S_m^\ominus$ (298.15 K) = −43.2 J • mol^{-1} • K^{-1}

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus \leqslant 0$$

$$T \geqslant \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\,K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15\,K)} = 1639\ K$$

4. 解：（1） $K_c = \dfrac{c(CO)\{c(H_2)\}^3}{c(CH_4)c(H_2O)}$ $K_p = \dfrac{p(CO)\{p(H_2)\}^3}{p(CH_4)p(H_2O)}$

$$K^\ominus = \frac{\{p(CO)/p^\ominus\}\{p(H_2)/p^\ominus\}^3}{\{p(CH_4)/p^\ominus\}\{p(H_2O)/p^\ominus\}}$$

（2） $K_c = \dfrac{\{c(N_2)\}^{\frac{1}{2}}\{c(H_2)\}^{\frac{3}{2}}}{c(NH_3)}$ $K_p = \dfrac{\{p(N_2)\}^{\frac{1}{2}}\{p(H_2)\}^{\frac{3}{2}}}{p(NH_3)}$

$$K^\ominus = \frac{\{p(N_2)/p^\ominus\}^{\frac{1}{2}}\{p(H_2)/p^\ominus\}^{\frac{3}{2}}}{p(NH_3)/p^\ominus}$$

（3） $K_c = c(CO_2)$ $K_p = p(CO_2)$

$$K^\ominus = p(CO_2)/p^\ominus$$

（4） $K_c = \dfrac{\{c(H_2O)\}^3}{\{c(H_2)\}^3}$ $K_p = \dfrac{\{p(H_2O)\}^3}{\{p(H_2)\}^3}$

$$K^\ominus = \frac{\{p(H_2O)/p^\ominus\}^3}{\{p(H_2)/p^\ominus\}^3}$$

5. 解：设$\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$基本上不随温度变化。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$$

$\Delta_r G_m^\ominus$ (298.15 K) = −233.60 kJ • mol^{-1}

$\Delta_r G_m^\ominus$ (298.15 K) = −243.03 kJ • mol^{-1}

$\lg K^\ominus$ (298.15 K) = 40.92, 故 $K^\ominus$ (298.15 K) = 8.3×10^{40}

$\lg K^\ominus$ (373.15 K) = 34.02, 故 $K^\ominus$ (373.15 K) = 1.0×10^{34}

6. 解：（1） $\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(NH_3, g) = -32.90\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$

该反应在 298.15 K、标准态下能自发进行。

（2） $\lg K^\ominus(298.15\ K) = 5.76$， $K^\ominus(298.15\ K) = 5.8\times10^5$

7. 解：（1） $\Delta_r G_m^\ominus(1) = 2\Delta_f G_m^\ominus(NO, g) = 173.1\ kJ \cdot mol^{-1}$

$$\lg K_1^\ominus = \frac{-\Delta_f G_m^\ominus(1)}{2.303RT} = -30.32$$，故 $K_1^\ominus = 4.8\times10^{-31}$

（2） $\Delta_r G_m^\ominus(2) = 2\Delta_f G_m^\ominus(N_2O, g) = 208.4\ kJ \cdot mol^{-1}$

$$\lg K_2^\ominus = \frac{-\Delta_f G_m^\ominus(2)}{2.303RT} = -36.50$$，故 $K_2^\ominus = 3.2\times10^{-37}$

（3） $\Delta_r G_m^\ominus(3) = 2\Delta_f G_m^\ominus(NH_3, g) = -32.90\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\lg K_3^\ominus = 5.76$，故 $K_3^\ominus = 5.8\times10^5$

由以上计算看出：选择合成氨固氮反应最好。

8. 解：$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CO_2, g) - \Delta_f G_m^\ominus(CO, g) - \Delta_f G_m^\ominus(NO, g)$

$= -343.94\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$，所以该反应从理论上讲是可行的。

9. 解： $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) = \Delta_f H_m^\ominus(NO, g) = 90.25\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ K) = 12.39\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(1573.15K) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) - 1573.15\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ K)$

$= 70759\ J \cdot mol^{-1}$

$\lg K^\ominus(1573.15\ K) = -2.349$， $K^\ominus(1573.15\ K) = 4.48\times10^{-3}$

10. 解：

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
平衡分压 / kPa	2905.74 − x		2905.74 − x		2 x

$$\frac{(2x)^2}{(2905.74-x)^2} = 55.3$$

$$x = 2290.12$$

$$p\ (HI) = 2x\ kPa = 4580.24\ kPa$$

$$n = \frac{pV}{RT} = 3.15\ mol$$

11. 解：$p\ (CO) = 1.01\times10^5$ Pa，$p\ (H_2O) = 2.02\times10^5$ Pa

$p\ (CO_2) = 1.01\times10^5$ Pa，$p\ (H_2) = 0.34\times10^5$ Pa

$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

起始分压 / 10^5 Pa	1.01	2.02	1.01	0.34

$J = 0.168$，$K_p = 1 > 0.168 = J$，故反应正向进行。

12. 解：（1） $NH_4HS(s) \rightarrow NH_3(g) + H_2S(g)$

平衡分压/kPa		x	x

$$K^\ominus = \{p(NH_3)/p^\ominus\}\{p(H_2S)/p^\ominus\} = 0.070$$

则 $x = 0.26\times100\ kPa = 26\ kPa$

平衡时该气体混合物的总压为 52 kPa

（2）T 不变，$K^\ominus$ 不变。

$NH_4HS(s) \rightarrow NH_3(g) + H_2S(g)$

平衡分压/kPa		$25.3+y$	y

$$K^\ominus = \{(25.3+y)/p^\ominus\}\{y/p^\ominus\} = 0.070$$

$$y = 17\ kPa$$

13. 解：（1） $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$

平衡浓度 / ($mol \cdot L^{-1}$)		$\frac{0.70-0.50}{2.0}$	$\frac{0.50}{2.0}$

$\frac{0.50}{2.0}$

$$K_c = \frac{c(PCl_3)c(Cl_2)}{c(PCl_5)} = 0.62 mol \cdot L^{-1},$$

$\alpha(PCl_5) = 71\%$

$PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$

平衡分压 $0.20\frac{RT}{V}$ $0.5\frac{RT}{V}$ $0.5\frac{RT}{V}$

$$K^{\ominus} = \frac{\{p(PCl_3)/p^{\ominus}\}\{p(Cl_2)/p^{\ominus}\}}{\{p(PCl_5)/p^{\ominus}\}} = 27.2$$

(2) $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$

新平衡浓度 / $(mol \cdot L^{-1})$ $0.10 + y$ $0.25 - y$ $0.25 + \frac{0.10}{2} - y$

$$K_c = \frac{(0.25-y)(0.30-y)}{(0.10+y)} mol \cdot L^{-1} = 0.62 mol \cdot L^{-1}$$ (T 不变, K_c 不变)

$y = 0.01\ mol \cdot L^{-1}$, $\alpha(PCl_5) = 68\%$

(3) $PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$

平衡浓度 / $(mol \cdot L^{-1})$ $0.35 - z$ z $0.050 + z$

$$K_c = \frac{(0.050+z)z}{0.35-z} = 0.62\ mol \cdot L^{-1}$$

$z = 0.24\ mol \cdot L^{-1}$, $\alpha(PCl_5) = 68\%$

比较(2)、(3)结果，说明最终浓度及转化率只与始、终态有关，与加入过程无关。

14. 解：

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

平衡浓度 / $(mol \cdot L^{-1})$ 1.0 0.50 0.50

$$K_c = \frac{\{c(NH_3)\}^2}{c(N_2)\{c(H_2)\}^3}$$

$$= 2.0(mol \cdot L^{-1})^{-2}$$

若使 N_2 的平衡浓度增加到 1.2mol · L^{-1}，设需从容器中取走 x 摩尔的 H_2。

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

新平衡浓度 / $(mol \cdot L^{-1})$ 1.2 $0.50+(3\times0.2)-x$ $0.50-2\times0.20$

$$K_c = \frac{(0.50-2\times0.20)^2}{1.2\times(0.50+3\times02-x)^3}(mol \cdot L^{-1})^{-2} = 2.0(mol \cdot L^{-1})^{-2}$$

$$x = 0.94$$

15. 解：（1）α（CO）=61.5%；（2）α（CO）=86.5%；（3）说明增加反应物中某一物质浓度可提高另一物质的转化率；增加反应物浓度，平衡向生成物方向移动。

16. 解：

$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

平衡分压 / kPa 101−79.2 = 21.8 286 − 79.2 / 2 = 246 79.2

$$K^{\ominus}(673K) = \frac{\{p(NO_2)/p^{\ominus}\}^2}{\{p(NO)/p^{\ominus}\}^2\{p(O_2)/p^{\ominus}\}} = 5.36$$

$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT\lg K^\ominus$，$\Delta_r G_m^\ominus(673\ \mathrm{K}) = -9.39\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

17. 解：$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = -95278.54\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) - 298.15\ \mathrm{K}\cdot\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = 9.97\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$\Delta_r G_m^\ominus(500\ \mathrm{K}) \approx -97292\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$\lg K^\ominus(500\ \mathrm{K}) = 0.16$，故 $K^{\ominus(500\mathrm{K})} = 1.4\times10^{10}$

或者 $\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} \approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\mathrm{K})}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)$，$K^\ominus(500\ \mathrm{K}) = 1.4\times10^{10}$

18. 解：因$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2) = -213.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} < 0$，说明该耦合反应在上述条件可自发进行。

第3章 酸碱反应和沉淀反应 习题参考答案

解：（1）$\mathrm{pH} = -\lg c(H^+) = 12.00$

（2）0.050mol·L^{-1}HOAc 溶液中，

$$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$$

$c_{平}/(\mathrm{mol\cdot L^{-1}})$	0.050−x	x	x

$$K_a^\theta = \frac{c(H^+)c(OAc^-)}{c(HOAc)} = \frac{x\cdot x}{0.050-x} = 1.8\times10^{-5}$$

$c(H^+) = 9.5\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

$\mathrm{pH} = -\lg c(H^+) = 3.02$

2. 解：（1）$\mathrm{pH} = 1.00$　$c(H^+) = 0.10\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

$\mathrm{pH} = 2.00$　$c(H^+) = 0.010\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

等体积混合后：$c(H^+) = (0.10\mathrm{mol\cdot L^{-1}} + 0.010\mathrm{mol\cdot L^{-1}})/2 = 0.055\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$

pH = $-\lg c(H^+)$ = 1.26

（2）pH = 2.00　$c(H^+)$ = 0.010mol·L^{-1}

pH = 13.00　pOH = 14.00-13.00 = 1.00,　$c(OH^-)$ = 0.10mol·L^{-1}

等体积混合后：$c(H^+)=\frac{0.010\,mol\cdot L^{-1}}{2}=0.0050\,mol\cdot L^{-1}$

$$c(OH^-)=\frac{0.10\,mol\cdot L^{-1}}{2}=0.050\,mol\cdot L^{-1}$$

酸碱中和后：$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

$c(OH^-)$ = 0.045mol·L^{-1}

pH =12.65

3．解：正常状态时

pH = 7.35　$c(H^+)$ = 4.5×10^{-8}mol·L^{-1}

pH = 7.45　$c(H^+)$ = 3.5×10^{-8}mol·L^{-1}

患病时

pH = 5.90　$c(H^+)$ = 1.2×10^{-6}mol·L^{-1}

$\frac{1.2\times10^{-6}\,mol\cdot L^{-1}}{4.5\times10^{-8}\,mol\cdot L^{-1}}=27$　　$\frac{1.2\times10^{-6}\,mol\cdot L^{-1}}{3.5\times10^{-8}\,mol\cdot L^{-1}}=34$

患此种疾病的人血液中 $c(H^+)$ 为正常状态的 27～34 倍。

4．解：一元弱酸 HA，pH=2.77　$c(H^+)=1.7\times10^{-3}$mol·L^{-1}

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$c_{平}$/(mol·L^{-1})　$0.10-1.7\times10^{-3}$　1.7×10^{-3}　1.7×10^{-3}

$$K_a^\theta=\frac{c(H^+)c(A^-)}{c(HA)}=\frac{(1.7\times10^{-3})^2}{0.10-1.7\times10^{-3}}=2.9\times10^{-5}$$

$$\alpha=\frac{1.7\times10^{-3}}{0.10}\times100\%=1.7\%$$

5．解：溶液的 pH = 9.00,　$c(H^+)$ = 1.0×10^{-9}mol·L^{-1}

故 $c(OH^-)$ = 1.0×10^{-5}mol·L^{-1}

假设在 1.0 L 0.10 mol·L^{-1} 氨水中加入 x mol NH_4Cl(s)。

$$NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$c_{平}/(mol \cdot L^{-1})$　　$0.10-1.0\times10^{-5}$　　$x+1.0\times10^{-5}$　　1.0×10^{-5}

$$\frac{c(NH_4^+)c(OH^-)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=K_b^{\theta}(NH_3\cdot H_2O)$$

$$\frac{(x+1.0\times10^{-5})1.0\times10^{-5}}{0.10-1.0\times10^{-5}}=1.8\times10^{-5}$$

$$x = 0.18$$

应加入 NH_4Cl 固体的质量为：$0.18mol \cdot L^{-1}\times1L\times53.5g \cdot mol^{-1} = 9.6g$

6. 解：设解离产生的 H^+ 浓度为 x $mol \cdot L^{-1}$，则

$$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$$

$c_{平}/(mol \cdot L^{-1})$　　$0.078-x$　　x　　$0.74+x$

$$\frac{c(H^+)c(OAc^-)}{c(HOAc)}=K_a^{\theta}(HOAc)$$

$\frac{0.74x}{0.078}=1.8\times10^{-5}$，$x = 1.9\times10^{-6}$，$pH = -lg\, c(H^+) = 5.72$

向此溶液通入 0.10molHCl 气体，则发生如下反应：

$$NaOAc + HCl \rightarrow NaCl + HOAc$$

反应后：$c(HOAc) = 0.18\ mol \cdot L^{-1}$，$c(OAc^-) = 0.64\ mol \cdot L^{-1}$

设产生的 H^+ 变为 x’ $mol \cdot L^{-1}$，则

$$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$$

$c_{平}/(mol \cdot L^{-1})$　　$0.18-x'$　　x'　　$0.64+x'$

$$\frac{(0.64+x')x'}{0.18-x'}=1.8\times10^{-5}$$

$x' = 5.1\times10^{-6}$，pH =5.30

$\Delta(pH) = 5.30-5.72 = -0.42$

7. 解：（1）设 NH_4Cl 水解产生的 H^+ 为 x $mol \cdot L^{-1}$，则

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

$c_{平}/(mol \cdot L^{-1})$　　$0.010-x$　　x

x

$$K_b^\theta = \frac{c(NH_3 \cdot H_2O)\,c(H^+)}{c(NH_4^+)} = \frac{K_w^\theta}{K_b^\theta(NH_3 \cdot H_2O)} = 5.6\times10^{-10}$$

$$\frac{xx}{0.010-x} = 5.6\times10^{-10}$$

$x = 2.4\times10^{-6}$，pH = 5.62

（2）设 NaCN 水解生成的 H^+ 为 x’ mol·L^{-1}，则

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$c_{平}$/(mol·L^{-1})　　0.10-x’　　x’　　x’

$$\frac{c(HCN)c(OH^-)}{c(CN^-)} = K_h^\theta$$

$x` = 1.3\times10^{-3}$，pH = 11.11

8. 解：（1）$K_a^i(HClO) = 2.9\times10^{-8}$；（2）$K_{sp}^\theta(AgI) = 8.51\times10^{-17}$

9. 解：（1）设 CaF_2 在纯水中的溶解度(s)为 x mol·L^{-1}。因为 CaF_2 为难溶强电解质，且基本上不水解，所以在 CaF_2 饱和溶液中：

$$CaF_2\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$c_{平}$/(mol·L^{-1})　　x　　2x

$$\{c(Ca^{2+})\}\cdot\{c(F^-)\}^2 = K_{sp}^\theta(CaF_2)$$

$$x = 1.1\times10^{-3}$$

（2）设 CaF_2 在 1.0×10^{-2} mol·L^{-1} NaF 溶液中的溶解度(s)为 y mol·L^{-1}。

$$CaF_2\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$c_{平}$/(mol·L^{-1})　　y　　$2y+1.0\times10^{-2}$

$$\{c(Ca^{2+})\}\cdot\{c(F^-)\}^2 = K_{sp}^\theta(CaF_2)$$

$$y(2y+1.0\times10^{-2})^2 = 5.2\times10^{-9}$$

$$y = 5.2\times10^{-5}$$

（3）设 CaF_2 在 1.0×10^{-2} mol·L^{-1} $CaCl_2$ 溶液中的溶解度(s)为 z mol·L^{-1}。

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$c_{平}/(mol \cdot L^{-1})$ $\qquad 1.0\times10^{-2}+z \qquad 2z$

$$\{c(Ca^{2+})\} \cdot \{c(F^-)\}^2 = K_{sp}^{\theta}(CaF_2)$$

$$(z+1.0\times10^{-2})(2z)^2 = 5.2\times10^{-9}$$

$$z = 3.6\times10^{-4}$$

7．解：溶液混合后有关物质的浓度为：

$$HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$$

$c/(mol \cdot L^{-1})$ $\quad \frac{50.0\times0.10-20.0\times0.10}{100.0} \qquad \frac{20.0\times0.10}{100.0}$

设 $c(H^+) = x mol \cdot L^{-1}$，则弱酸 HA，弱酸根 A^- 及氢离子 H^+ 的平衡浓度表示为：

$$HA \rightarrow A^- + H^+$$

$c_{平}/(mol \cdot L^{-1})$ $\quad \frac{50.0\times0.10-20.0\times0.10}{100.0}-x \qquad \frac{20.0\times0.10}{100.0}+x \qquad x$

$$pH = 5.00 = -\lg x,\ x = 1.00\times10^{-5} mol \cdot L^{-1}$$

代入弱酸 HA 的解离平衡常数表示式：

$$K_a^{\theta}(HA) = \frac{c(A^-)\cdot c(H^+)}{c(HA)} = \frac{(\frac{20.0\times0.10}{100.0}+x)\cdot x}{(\frac{50.0\times0.10-20.0\times0.10}{100.0}-x)}$$

$$= \frac{(\frac{20.0\times0.10}{100.0})\cdot(1.00\times10^{-5})}{(\frac{30.0\times0.10}{100.0})}$$

（近似计算） $\qquad = 6.67\times10^{-6}$

10．解：（1）由题意可知：$c(Mg^{2+}) = 0.050\ mol \cdot L^{-1}$

当 $c(Mg^{2+}) \cdot \{c(OH^-)\}^2 > K_{sp}^{\theta}(Mg(OH)_2)$ 时开始有 $Mg(OH)_2$ 沉淀出。

$$c(OH^-) > \sqrt{\frac{K_{sp}^{\theta}(Mg(OH)_2)}{c(Mg^{2+})}}$$

$$= \sqrt{\frac{5.61\times10^{-12}}{5.0\times10^{-2}}}$$

$$= 1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$$

（2）$\{c(Al^{3+})\}\cdot\{c(OH^-)\}^3 = 4.0\times10^{-22} > K_{sp}^{\theta}(Al(OH)_3)$，所以还有 Al^{3+}可被沉淀出。

$c(Fe^{3+})\}\cdot\{c(OH^-)\}^3 = 2.0\times10^{-22} > K_{sp}^{\theta}(Fe(OH)_3)$，所以还有 Fe^{3+}可被沉淀出。

11. 解：$Cd^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + Cd(OH)_2\downarrow$

$Cd(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$　　$K_{sp}^{\theta}=7.2\times10^{-15}$

若使 $c(Cd^{2+}) < 0.10mg\cdot L^{-1} = \frac{1.0\times10^{-4}g}{112.41g\ mol^{-1}}\ L^{-1} = 8.9\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$

$$c(OH^-) > \sqrt{\frac{K_{sp}^{\theta}(Cd(OH)_2)}{c(Cd^{2+})/c^{\theta}}} = \sqrt{\frac{7.2\times10^{-15}}{8.9\times10^{-7}}}$$

$$= 9.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$$

$pH > (14.00-pOH) = 10.0$

12. 解：（1）混合后：$c(Mn^{2+}) = 0.0010mol\cdot L^{-1}$

$c(NH_3\cdot H_2O) = 0.050\ mol\cdot L^{-1}$

设 OH^-浓度为 x $mol\cdot L^{-1}$

	$NH_3\cdot H_2O$	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
$c_{平}/(mol\cdot L^{-1})$	0.050-x		x		x

$$\frac{x^2}{0.050-x} = 1.8\times10^{-5}$$

$x^2 = 9.0\times10^{-7}$，即　$\{c(OH^-)\}^2 = 9.0\times10^{-7}$

$\{c(Mn^{2+})\}\cdot\{c(OH^-)\}^2 = 9.0\times10^{-10} > K_{sp}^{\theta}(Mn(OH)_2) = 1.9\times10^{-13}$

所以能生成 $Mn(OH)_2$沉淀。

（2）已知$(NH_4)_2SO_4$的相对分子质量为 132.15

$c((NH_4)_2SO_4) = \frac{0.495\times1000}{132.15\times15}mol\cdot L^{-1} = 0.25mol\cdot L^{-1}$

$c(NH_4^-) = 0.50\ mol \cdot L^{-1}$

设 OH^- 浓度为 x $mol \cdot L^{-1}$

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$c_{平}/(mol \cdot L^{-1})$	0.050−x	0.50+x	x

$$\frac{c(NH_4^+)\,c(OH^-)}{c(NH_3\ H_2O)} = K_b^{\theta}(NH_3\ H_2O)$$

$$= \frac{(0.50+x)x}{0.050-x} = 1.8\times10^{-5}$$

$$\frac{0.50x}{0.050} = 1.8\times10^{-5}$$

$x=1.8\times10^{-6}$　　$c(OH^-)=1.8\times10^{-6} mol \cdot L^{-1}$

$\{c(Mn^{2+})\} \cdot \{c(OH^-)\}^2 = 3.2\times10^{-15} < K_{sp}^{\theta}(Mn(OH)_2)$，所以不能生成 $Mn(OH)_2$ 沉淀。

13. 解：使 $BaSO_4$ 沉淀所需

$$c(SO_4^{2-}) > \frac{K_{sp}^{\theta}(BaSO_4)}{c(Ba^{2+})} = \frac{1.08\times10^{-10}}{0.10}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$= 1.08\times10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$$

Ag_2SO_4 沉淀所需

$$c(SO_4^{2-}) > \frac{K_{sp}^{\theta}(Ag_2SO_4)}{\{c(Ag^+)\}^2} = \frac{1.20\times10^{-5}}{(0.10)^2}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$= 1.2\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$$

故 $BaSO_4$ 先沉淀。

当 Ag^+ 开始沉淀时，$c(Ba^{2+}) < \frac{1.08\times10^{-10}}{1.2\times10^{-3}} < 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$

故此时 Ba^{2+} 已沉淀完全。即可用加入 Na_2SO_4 方法分离 Ba^{2+} 和 Ag^+。

14. 解：Fe^{3+} 沉淀完全时，$c(OH^-)$ 的最小值为

$$c(OH^-) > \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\theta}(Fe(OH)_3)}{c(Fe^{3+})}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{2.79\times10^{-39}}{1.0\times10^{-5}}}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$= 6.5\times10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$$

pH = 2.81

若使 0.10 mol·$L^{-1}$$MgCl_2$溶液不生成 $Mg(OH)_2$沉淀，此时 $c(OH^-)$ 最大值为

$$c(OH^-) > \sqrt{\frac{K^\theta_{sp}(Mg(OH)_2)}{c(Mg^{2+})}}$$

$$= \sqrt{\frac{5.61\times10^{-12}}{0.10}}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$= 7.5\times10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$pH = 8.88$$

所以若达到上述目的，应控制 2.81＜pH＜8.88。

15. 解：（1）$Pb(OH)_2$、$Cr(OH)_3$开始析出所需 $c(OH^-)$ 的最低为

$$c_1(OH^-) > \sqrt{\frac{K^\theta_{sp}(Pb(OH)_2)}{c(Pb^{2+})}}$$

$$= \sqrt{\frac{1.43\times10^{-15}}{3.0\times10^{-2}}}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$= 2.2\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$c_2(OH^-) > \sqrt[3]{\frac{K^\theta_{sp}(Cr(OH)_3)}{c(Cr^{3+})}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{6.3\times10^{-31}}{2.0\times10^{-2}}}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$= 3.2\times10^{-10}\ mol\cdot L^{-1}$$

因为 $c_1(OH^-) >> c_2(OH^-)$，所以 $Cr(OH)_3$先沉淀。

（2）$Cr(OH)_3$沉淀完全时所需 OH^-最低浓度为

$$c(OH^-) > \sqrt[3]{\frac{K^\theta_{sp}(Cr(OH)_3)}{c(Cr^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{6.3\times10^{-31}}{1.0\times10^{-5}}}\ mol\cdot L^{-1} = 4.0\times10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$$

$Pb(OH)_2$不沉出所容许的 OH^-最高浓度为

$$c(OH^-) < 2.2\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$$

即 $c(OH^-)$应控制在（4.0×10^{-9} mol·L^{-1}～2.2×10^{-7}）mol·L^{-1}

$$pH_{min} = 5.60$$

$$pH_{max} = 7.34$$

所以若要分离这两种离子，溶液的 pH 应控制在 5.60～7.34 之间。

16. 解：（1）

$$K^{\theta}=\frac{c(CrO_4^{2-})}{c(S^{2-})}=\frac{c(CrO_4^{2-})c(Pb^{2+})}{c(S^{2-})c(Pb^{2+})}$$
$$=\frac{K_{sp}^{\theta}(PbCrO_4)}{K_{sp}^{\theta}(PbS)}=\frac{2.8\times10^{-13}}{8.0\times10^{-28}}$$
$$=3.5\times10^{14}$$

（2）

$$K^{\theta}=\frac{c(CrO_4^{2-})}{\{c(Cl^-)\}^2}=\frac{c(CrO_4^{2-})\{c(Ag^+)\}^2}{\{c(Cl^-)\}^2\{c(Ag^+)\}^2}$$
$$=\frac{K_{sp}^{\theta}(Ag_2CrO_4)}{\{K_{sp}^{\theta}(AgCl)\}^2}=\frac{1.12\times10^{-12}}{(1.77\times10^{-10})^2}$$
$$=3.6\times10^{7}$$

17. 解：（1）设 Cu^{2+} 的起始浓度为 x mol·L^{-1}。由提示可知：

	$2Cu^{2+}$		$26S_2O_3^{2-}$
反应物质的量比	2	:	26
$n/10^{-3}$mol	x	:	30.0×0.100

$x = 0.230\times10^{-3}$ mol

$c(Cu^{2+}) = 0.0115$ mol·L^{-1}

（2）$c(IO_3^-) = 0.0230$ mol·L^{-1}

$K_{sp}^{\theta}(Cu(IO_3)_2) = \{c(Cu^{2+})\}\cdot\{c(IO_3^-)\}^2$

$= 6.08\times10^{-6}$

18. 解：设残留在溶液中的 Cu^{2+} 的浓度为 x mol·L^{-1}。

$$Cu^{2+} + H_2S \rightleftharpoons CuS\downarrow + 2H^+$$

$c_{平}/(mol\cdot L^{-1})$	x	0.10

0.10+2(0.10−x)

$$K^{\theta}=\frac{\{c(H^+)\}^2}{\{c(Cu^{2+})\}\{c(H_2S)\}}\frac{c(S^{2-})}{c(S^{2-})}\frac{c(HS^-)}{c(HS^-)}$$
$$=\frac{K_{a(1)}^{\theta}K_{a(2)}^{\theta}}{K_{sp}^{\theta}(CuS)}=\frac{1.4\times10^{-20}}{6.3\times10^{-36}}$$
$$=2.2\times10^{15}$$

$$\frac{(0.30)^2}{0.10x} = 2.2\times10^{-5}$$

x = 4.1×10^{-16} $c(Cu^{2+})$ = $4.1\times10^{-16}mol\cdot L^{-1}$

故残留在溶液中的 Cu^{2+} 有 $4.1\times10^{-16}mol\cdot L^{-1}\times0.10L\times63.546g\cdot mol^{-1} = 2.6\times10^{-15}g$

19. 解：（1）$c(Fe^{3+}) = c(Fe^{2+}) \approx 0.010mol\cdot L^{-1}$

若使 Fe^{3+} 开始产生沉淀，则

$$c(OH^-) > \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\theta}(Fe(OH)_3)}{c(Fe^{3+})}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{2.79\times10^{-39}}{0.010}}mol\cdot L^{-1}$$

$$= 6.5\times10^{-13}mol\cdot L^{-1}$$

pH = 14.00-12.19 = 1.81

（2）$Fe(OH)_3$ 沉淀完全，要求 $c(Fe^{3+}) \leqslant 10^{-5}mol\cdot L^{-1}$，则

$$c(OH^-) \geq \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\theta}(Fe(OH)_3)}{c(Fe^{3+})}}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{2.79\times10^{-39}}{1.0\times10^{-5}}}mol\cdot L^{-1}$$

$$= 6.5\times10^{-12}mol\cdot L^{-1}$$

pH =2.81

第 4 章 氧化还原反应 习题参考答案

1. 解：S 的氧化数分别为-2、0、2、4、5、6。

2. 解：（1）$3Cu + 8HNO_3(稀) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$

（2）$4Zn + 5H_2SO_4(浓) \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

（3）$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

（4）$Cu_2S + 22HNO_3 \rightarrow 6Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 10NO\uparrow + 8H_2O$

3．解：

（1）

	1	$2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$
	+)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
	1	
		$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$

（2）

	1	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
	+)	$H_2S - 2e^- \rightarrow S + 2H^+$
	3	
		$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3S\downarrow + 7H_2O$

（3）

	1	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$
	+)	$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$
	6	
		$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{3} + 3H_2O$

（4）

	1/2	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
	+)	$Cl_2 + 4OH^- - 2e^- \rightarrow 2ClO^- + 2H_2O$
	1/2	
		$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

（5）

	1	$Zn + 4OH^- - 2e^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$
	+)	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$
	1	
		$Zn + ClO^- + 2OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + Cl^-$

（6）

	2	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$

+) $SO_3^{2-} + OH^- - 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$

1

$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2\ MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$

4．解：（1）（-）Pt，$I_2(s)$ | $I^-(c_1)$ ‖ $Cl^-(c_2)$ | $Cl_2(P^\ominus)$，Pt（+）

（2）（-）Pt | Fe^{2+}，Fe^{3+} (c_3) ‖ $MnO_4^-(c_3)$，$Mn^{2+}(c_4)$，$H^+(c_5)$ | Pt（+）

（3）（-）Zn | $ZnSO_4$ (c_1) ‖ $CdSO_4$ (c_2) | Cd（+）

5．解：由于 $E^\ominus(F_2/HF) > E^\ominus(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) > E^\ominus(H_2O_2/H_2O) > E^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^\ominus(PbO_2/Pb^{2+}) > E^\ominus(Cl_2/Cl^-) > E^\ominus(Br_2/Br^-) > E^\ominus(Ag^+/Ag) > E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) > E^\ominus(I_2/I^-)$

故氧化能力顺序为 $F_2 > S_2O_8^{2-} > H_2O_2 > MnO_4^- > PbO_2 > Cl_2 > Br_2 > Ag^+ > Fe^{3+} > I_2$，其对应的还原产物为 HF，$SO_4^{2-}$，$H_2O$，$Mn^{2+}$，$Pb^{2+}$，$Cl^-$，$Br^-$，Ag，$Fe^{2+}$，$I^-$。

6．解：由于 $E^\ominus(Zn^{2+}/Zn) < E^\ominus(H^+/H_2) < E^\ominus(S/H_2S) < E^\ominus(Sn^{4+}/Sn^{2+}) < E^\ominus(SO_4^{2-}/H_2SO_3) < E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) < E^\ominus(I_2/I^-) < E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) < E^\ominus(Ag^+/Ag) < E^\ominus(Cl_2/Cl^-)$

故还原能力顺序为 $Zn > H_2 > H_2S > SnCl_2 > Na_2SO_3 > Cu > KI > FeCl_2 > Ag > KCl$。

7．解：（1）$E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) < E^\ominus(Br_2/Br^-)$，该反应能自发向左进行。

（2）$E > 0$，该反应能自发向左进行。

（3）$\Delta_r G_m^\ominus < 0$，该反应能自发向右进行。

8．解：（1）$E^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})$，该反应能自发

向右进行。

（2）原电池的电池符号：

(-)Pt|Fe^{2+}(1mol•L^{-1}), Fe^{3+}(1mol•L^{-1}) ‖ MnO_4^-(1mol•L^{-1}), Mn^{2+}(1mol•L^{-1}), H^+(10.0mol•L^{-1}) | Pt(+)

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^{\ominus}(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.0592V}{Z}\lg\frac{\{c(MnO_4^-/c^{\theta})\}\{c(H^+/c^{\theta})\}^8}{\{c(Mn^{2+}/c^{\theta})\}}$$

$$= 1.51\ V + \frac{0.0592V}{5}\lg(10.0)^8 = 1.60\ V$$

$$E = E(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.83\ V$$

（3）$\lg K^{\ominus} = Z'\{E^{\ominus}(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+})\}/0.0592\ V$

$$= 62.5$$

$$K^{\ominus} = 3.2\times10^{62}$$

8. 解：$E(Ag^+/Ag) = E^{\ominus}(Ag^+/Ag) + 0.0592V\ \lg\{c(Ag^+/c^{\ominus})\}$

$$= 0.6807\ V$$

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + 0.0592\ V/2\ \lg\{c(Zn)/c^{\ominus}\}$$

$$= -0.7922\ V$$

$$E = E(Ag^+/Ag) - E(Zn^{2+}/Zn)$$

$$= 1.4729\ V$$

$$\lg K^{\theta} = \frac{Z'\{Ag^+/Ag) - E^{\theta}(Zn^{2+}/Zn)\}}{0.0592v}$$

$$=52.8$$

$$K^{\ominus}=6.3\times10^{52}$$

9. 解：（1）（-）Zn | Zn^{2+}(0.020 mol • L^{-1}) ‖ Ni^{2+}(0.080 mol • L^{-1}) | Ni（+）；$E^{\ominus}$= 0.524 V；

（2）（-）Pt，$Cl_2(P^{\ominus})$ | Cl^-(10 mol • L^{-1}) ‖ $Cr_2O_7^{2-}$ (1.0 mol • L^{-1}), Cr^{3+} (1.0 mol • L^{-1})，H^+(10 mol • L^{-1}) | Pt（+）；

$E^{\ominus}=0.21\ V$

10. 解：$E^{\ominus}(AgBr/Ag) = E(Ag^{+}/Ag)$

$= E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) + 0.0592\ V \times \lg\{c(Ag^{+})/c^{\theta}\}$

$= E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) + 0.0592\ V \times \lg K_{sp}^{\ominus}(AgBr)$

$K_{sp}^{\ominus}(AgBr) = 5.04\times10^{-13}$

11. 解：$c(Ag^{+})=0.040\ mol\cdot L^{-1}$

12. 解：（1）$E(Cu^{2+}/Cu) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592V}{Z}\lg\{c(Cu^{2+})/c^{\ominus}\}$

$=+0.33\ V$

（2）$c(Cu^{2+}) = K_{sp}^{\ominus}(CuS)/(S^{2-}) = 6.3c10^{-36}\ mol\cdot L^{-1}$

$E(Cu^{2+}/Cu) = -0.70\ V$

（3）$E(H^{+}/H_2) = E^{\ominus}(H^{+}/H_2) + \frac{0.0592V}{Z}\lg\frac{\{c(H^{+})/c^{\theta}\}^2}{\{p(H_2)/p^{\theta}\}}$

$= -0.0592\ V$

（4）$OH^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O$

$c/(mol\cdot L^{-1})$ 0.1 0.1

刚好完全中和，所以 $c(H^{+})=1.0\times10^{-7}mol\cdot L^{-1}$

$E(H^{+}/H_2) = -0.41\ V$

（5）加入的 NaOAc 与 HCl 刚好完全反应生成 0.10 $mol\cdot L^{-1}$ 的 HOAc

$HOAc \rightleftharpoons H^{+} + OAc^{-}$

平衡浓度 c/(mol/L) 0.10-x x x

$K_a^{\theta}(HOAc) = x^2/(0.10-x) = 1.8\times10^{-5}$

$x = 0.0013\ mol\cdot L^{-1}$

$E(H^{+}/H_2) = -0.17\ V$

13. 解：$c(H^{+})=2.7\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$，pH=4.57；$K^{\ominus}(HA)=$

2.7×10^{-5}

14. 解：由 $\lg K^{\ominus}= 4.3345$，得 $K^{\ominus}= 4.63\times10^{-5}$

15. 解：$E(Cu^{2+}/Cu) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592\,V}{2} \lg\{c(Cu^{2+})/c^{\ominus}\}= +0.31\ V$

$E(Ag^{+}/Ag) = E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) + 0.0592\ V\times\lg\{c(Ag^{+})/c^{\ominus}\} = +0.681V$

$E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe)=-0.44V$，$\{E(Ag^{+}/Ag) - E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe)\} > \{E(Cu^{2+}/Cu) - E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe)\}$

故 Ag^{+} 先被 Fe 粉还原。

当 Cu^{2+} 要被还原时，需 $E(Ag^{+}/Ag) = E(Cu^{2+}/Cu)$，

这时 $E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag)+0.0592\ V\times\lg\{c(Ag^{+})/c^{\ominus}\} = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu)$。

即：$0.7991\ V + 0.0592\ V \times \lg\{c(Ag^{+})/c^{\ominus}\} = 0.31\ V$，$c(Ag^{+}) = 5.0\times10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$

16. 解：（1）$E(Ag^{+}/Ag) = E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) + 0.0592\ V \times \lg\{c(Ag^{+})/c^{\ominus}\}= +0.74\ V$

$E(Zn^{2+}/Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + (0.0592\ V/2)\times\lg\{c(Zn^{2+})/c^{\ominus}\}= -0.78\ V$

$E = E(Ag^{+}/Ag) - E(Zn^{2+}/Zn) = +1.5\ V$

（2）$\lg K^{\ominus}= z'\{E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) - E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn)\}/0.0592\ V$，$K^{\ominus}= 5.76\times10^{52}$

$E^{\ominus}= E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) - E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = +1.5617\ V$

$\Delta_{r}G_{m}^{\theta}=-z'\ FE^{\ominus}= -3.014\times10^{2}\ kJ\cdot mol^{-1}$

（3）达平衡时，$c(Ag^{+}) = x\ mol\cdot L^{-1}$

$$2Ag^{+} + Zn \rightleftharpoons 2Ag + Zn^{2+}$$

平衡时浓度 $c/(mol\cdot L^{-1})$　　x　　$0.30 + (0.10-x)/2$

$$K^{\ominus}=\frac{c(Zn^{2+})/c^{\theta}}{\{c(Ag^{+})/c^{\theta}\}^{2}}$$

$x = 2.5\times10^{-27}$，$c(Ag^{+}) = 2.5\times10^{-27}mol\cdot L^{-1}$

17．解：（1）$E^{\ominus}(MnO_4^{2-}/MnO_2) = \{3E^{\ominus}(MnO_4^{-}/MnO_2) - E^{\ominus}(MnO_4^{-}/MnO_4^{2-})\}/2$

$= +2.27V$

$E^{\ominus}(MnO_2/Mn^{3+}) = \{2E^{\ominus}(MnO_2/Mn^{2+}) - E^{\ominus}(Mn^{3+}/Mn^{2+})\}/1 = +1.0\ V$

（2）MnO_4^{2-}，Mn^{3+}。

（3）是 Mn^{2+}。反应式为 $Mn + 2H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + H_2$

18．解：(1) $E^{\ominus}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{2+})=0.91V$; $E^{\ominus}(Cr^{3+}/Cr^{2+})=-0.74V$;

(2) Cr^{3+}，Cr^{2+}均不歧化，Cr^{3+}较稳定，Cr^{2+}极不稳定。

第5章 原子结构与元素周期性 习题参考答案

1．解：（1）n ≥ 3 正整数；

（2）l = 1；

（3）m_s = +½（或−½）；

（4）m = 0。

2．解：（1）不符合能量最低原理；

（2）不符合能量最低原理和洪德规则；

（3）不符合洪德规则；

（4）不符合泡利不相容原理；

（5）正确。

$$K^{\ominus}=\frac{c(Zn^{2+})/c^{\theta}}{\{c(Ag^{+})/c^{\theta}\}^{2}}$$

$x = 2.5\times10^{-27}$，$c(Ag^{+}) = 2.5\times10^{-27}mol\cdot L^{-1}$

17．解：（1）$E^{\ominus}(MnO_4^{2-}/MnO_2) = \{3E^{\ominus}(MnO_4^{-}/MnO_2) - E^{\ominus}(MnO_4^{-}/MnO_4^{2-})\}/2$

$= +2.27V$

$E^{\ominus}(MnO_2/Mn^{3+}) = \{2E^{\ominus}(MnO_2/Mn^{2+}) - E^{\ominus}(Mn^{3+}/Mn^{2+})\}/1 = +1.0\ V$

（2）MnO_4^{2-}，Mn^{3+}。

（3）是 Mn^{2+}。反应式为 $Mn + 2H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + H_2$

18．解：(1) $E^{\ominus}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{2+})=0.91V$; $E^{\ominus}(Cr^{3+}/Cr^{2+})=-0.74V$;

(2) Cr^{3+}，Cr^{2+}均不歧化，Cr^{3+}较稳定，Cr^{2+}极不稳定。

第5章 原子结构与元素周期性 习题参考答案

1．解：（1）n ≥ 3 正整数；

（2）l = 1；

（3）m_s = +½（或−½）；

（4）m = 0。

2．解：（1）不符合能量最低原理；

（2）不符合能量最低原理和洪德规则；

（3）不符合洪德规则；

（4）不符合泡利不相容原理；

（5）正确。

3．解：（1）$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$为等价轨道；

（2）第四电子层共有四个亚层，最多能容纳 32 个电子。

亚层	轨道数	容纳电子数
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14
		32

4．解：（2）P（Z＝15）

（3）$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

（4）Cr　　[Ar]

（5）Cu

（6）$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^6$

5．解：（1）$[Rn]\ 5f^{14}6d^{10}7s^2 7p^2$，第 7 周期，ⅣA 族元素，与 Pb 的性质最相似。

（2）$[Rn]\ 5f^{14}6d^{10}7s^2 7p^6$，原子序数为 118。

6．解：

离子	电子分布式
S^{2-}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
K^+	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Pb^{2+}	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Ag^+	$[Kr]4d^{10}$
Mn^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
Co^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$

7．解：

原子序数	电子分布式	各层电子数	周期	族	区	金属还是非金属
11	$[Ne]3s^1$	2，8，1	三	ⅠA	s	金属
21	$[Ar]3d^14s^2$	2，8，9，2	四	ⅢB	d	金属
53	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	2，8，18，18，7	五	ⅦA	p	非金属
60	$[Xe]4f^46s^2$	2，8，18，22，8，2	六	ⅢB	f	金属
80	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	2，8，18，32，18，2	六	ⅡB	ds	金属

8．解：

元素	周期	族	最高氧化数	价层电子构型	电子分布式	原子序数
甲	3	ⅡA	+2	$3s^2$	$[Ne]3s^2$	12
乙	6	ⅦB	+7	$5d^56s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$	75
丙	4	ⅣA	+4	$4s^24p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	32
丁	5	ⅡB	+2	$4d^{10}5s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	48

9．解：（1）A、B；

（2）C^-、A^+；

（3）A；

（4）离子化合物，BC_2。

10．解：（1）有三种，原子序数分别为 19、24、29；

（2）

原子序数	电子分布式	周期	族	区
19	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$	四	ⅠA	s
24	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$	四	ⅥB	d
29	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$	四	ⅠB	ds

11．解：

元素代号	元素符号	周期	族	价层电子构型
A	Na	三	ⅠA	$3s^1$
B	Mg	三	ⅡA	$3s^2$
C	Al	三	ⅢA	$3s^23p^1$
D	Br	四	ⅦA	$4s^24p^5$
E	I	五	ⅦA	$5s^25p^5$
G	F	二	ⅦA	$2s^22p^5$
M	Mn	四	ⅦB	$3d^54s^2$

12．解：

元素代号	电子分布式	周期	族	元素符号

D	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	三	ⅦA	Cl
C	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^4$	四	ⅥA	Se
B	$[Kr]5s^2$	五	ⅡA	Sr
A	$[Xe]6s^1$	六	ⅠA	Cs

A B C D

（1）原子半径 ←—— 大 小

（2）第一电离能 ——→ 小 大

（3）电负性 ——→ 小 大

（4）金属性 ←—— 强 弱

第 6 章 分子的结构与性质 习题参考答案

1．解：C 原子的共价半径为：154pm / 2＝77.0pm

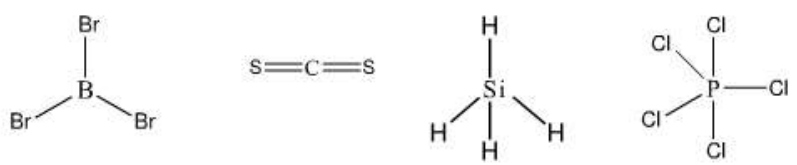
N 原子的共价半径为：145pm / 2＝72.5pm

Cl 原子的共价半径为：(175－72.5)pm＝102.5pm

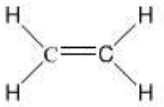
故 C—Cl 键的键长为：(77.0＋103)pm＝180pm

2．解：分子的热稳定性为 HF ＞ HCl ＞ HBr ＞ HI。

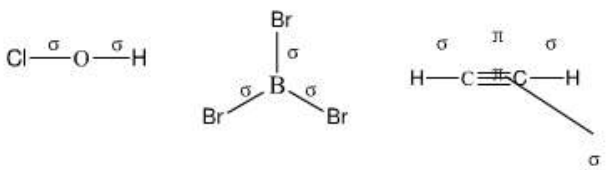
3．解： BBr_3 CS_2 SiH_4 PCl_5



C_2H_4



4．解：　　HClO　　BBr_3　　C_2H_2



5．解：由成键原子的未成对电子直接配对成键：$HgCl_2$、PH_3。

由电子激发后配对成键：AsF_5、PCl_5。

形成配位键：NH_4^+、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$。

6．解：（1）ZnO>ZnS

（2）NH_3<NF_3

（3）AsH_3<NH_3

（4）H_2O>OF_2

（5）IBr<ICl

7．解：Na_2S > H_2O > H_2S > H_2Se > O_2

8．解：

分子或离子	中心离子杂化类型	分子或离子的几何构型
BBr_3	等性 sp^2	平面正三角形
PH_3	不等性 sp^3	三角锥形
H_2S	不等性 sp^3	V 形
$SiCl_4$	等性 sp^3	正四面体形
CO_2	等性 sp	直线形

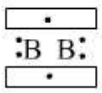
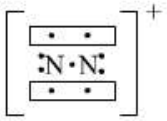
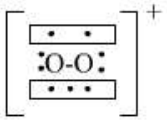
NH_4^+	等性 sp^3	正四面体形

9．解：

分子或离子	价层电子对数	成键电子对数	孤电子对数	几何构型
$PbCl_3$	3	2	1	V 形
BF_3	3	3	0	平面正三角形
NF_3	4	3	1	三角锥形
PH_4^+	4	4	0	正四面体
BrF_5	6	5	1	正四棱锥形
SO_4^{2-}	4	4	0	正四面体
NO_3^-	3	2	1	V 形
XeF_4	6	4	2	四方形
$CHCl_3$	4	4	0	四面体

*10．解：

分子或离子	分子轨道表示式	成键的名称和数目	价键结构式或分子结构式	能否存在
H_2^+	$(\sigma 1s)^1$	一个单电子 σ 键	$[H\cdot H]^+$	能
He_2^+	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^1$	一个叁电子 σ 键	$[He\therefore He]^+$	能
C_2	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$ $(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2$	2 个 π 键	:C C:	能
Be_2	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s$	不成键		不

	$)^2$			能
B_2	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\pi 2p_y)^1(\pi 2p_z)^1$	2 个单电子 π 键		能
N_2^+	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^1$	2 个 π 键 一个单电子 σ 键		能
O_2^+	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^*2p_y)^1$	1 个 π 键 一个叁电子 π 键 1 个 σ 键		能

11．解：

分子或离子	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}	O_2^{3-}
键级	2.5	2	1.5	1	0.5

结构稳定性的次序为：$O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-} > O_2^{3-}$

12．解：（1）He_2的分子轨道表示式为$(\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2$，净成键电子数为 0，所以 He_2分子不存在；

（2）N_2的分子轨道表示式为$(\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2$，形成一个 σ 键，两个 π 键，所以 N_2分子很稳定，并且电子均已配对，因而具有反磁性；

（3）O_2^-的分子轨道表示式为：$(\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^*2p_y)^2(\pi^*2p_z)^1$，形成一个叁电子 π 键，所以$O_2^-$具有顺磁性。

13．解：非极性分子：Ne、Br_2、CS_2、CCl_4、BF_3；

极性分子：HF、NO、H_2S、$CHCl_3$、NF_3。

14．解：（1）色散力；　（2）色散力、诱导力；　（3）色散力、诱导力、取向力。

第 7 章 固体的结构与性质 习题参考答案

1．解：熔点高低、硬度大小的次序为：TiC> ScN> MgO> NaF。

2．解：（1）熔点由低到高的次序：KBr<KCl<NaCl<MgO。

（2）熔点由低到高的次序：N_2<NH_3<Si。

3．解：

离子	电子分布式	离子电子构型
Fe^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$	9～17
Ag^{+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$	18
Ca^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	8
Li^{+}	$1s^2$	2
S^{2-}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	8
Pb^{2+}	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	18+2
Pb^{4+}	$[Xe]4f^{14}5d^{10}$	18
Bi^{3+}	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	18+2

4．解：B 为原子晶体，LiCl 为离子晶体，BCl_3为分子晶体。

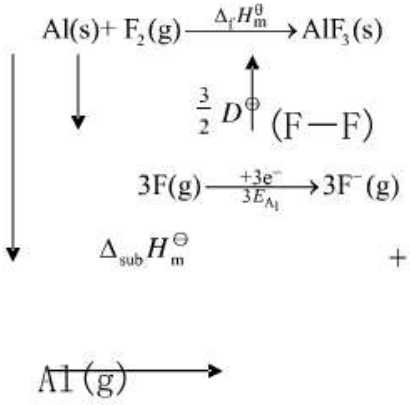
5．解：（1）O_2、H_2S 为分子晶体，KCl 为离子晶体，Si 为原子晶体，Pt 为金属晶体。

（2）AlN 为共价键，Al 为金属键，HF(s)为氢键和分子间力，K_2S 为离子键。

6．解：

物质	晶格结点上的粒子	晶格结点上离子间的作用力	晶体类型	预测熔点（高或低）
N_2	N_2分子	分子间力	分子晶体	很低
SiC	Si 原子、C 原子	共价键	原子晶体	很高
Cu	Cu 原子、离子	金属键	金属晶体	高
冰	H_2O 分子	氢键、分子间力	氢键型分子晶体	低
$BaCl_2$	Ba^{2+}、Cl^-	离子键	离子晶体	较高

7．解：

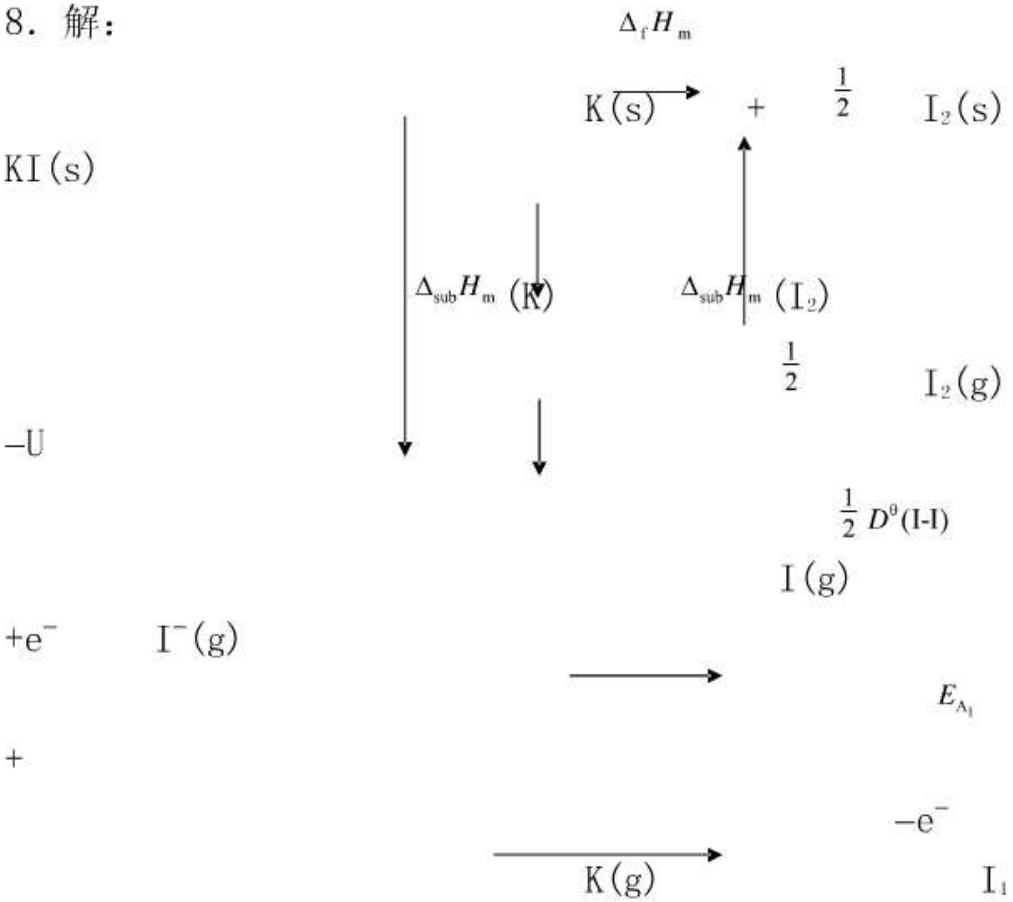


$$U = \Delta_{sub}H_m^{\ominus} + D^{\ominus}(F-F) + 3E_{A_1} + I - \Delta_f H_m^{\ominus}$$

$$= [326.4 + \frac{3}{2} \times 156.9 + 3 \times (-322) + 5139.1 - (-1510)]\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= 6245\ kJ \cdot mol^{-1}$$

8．解：



$K^+(g)$

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_{sub} H_m^\ominus (K) + \frac{1}{2}\Delta_{sub} H_m^\ominus (I_2) + \frac{1}{2} D^0(I\text{-}I) + E_{A_1} + I_1 - U$$

$$= [90 + \frac{1}{2} \times 62.4 + \frac{1}{2} \times 152.549 + (-295) + 418.9 - 649]\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= -328\ kJ \cdot mol^{-1}$$

9. 解：（1）极化力：Na^+，Al^{3+}，Si^{4+}；变形性：Si^{4+}，Al^{3+}，Na^+。

（2）极化力：I^-，Sn^{2+}，Ge^{2+}；变形性：Ge^{2+}，Sn^{2+}，I^-。

10. 解：极化作用：$SiCl_4$> $AlCl_3$> $MgCl_2$> NaCl。

11. 解：（1）阴离子相同。阳离子均为 18 电子构型，极化力、变形性均较大，但 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}依次半径增大，变形性增大，故 ZnS、CdS、HgS 依次附加离子极化作用增加，键的共价程度增大，化合物的溶解度减小。

（2）阳离子相同，但 F^-、Cl^-、I^-依次半径增大，变形性增大。故 PbF_2、$PbCl_2$、PbI_2极化作用依次增大，键的共价程度增大，化合物的溶解度减小。

（3）阴离子相同，但 Ca^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}电子构型分别为 8、9～17、18，变形性依次增大，键的共价程度增大，化合物的溶解度减小。

第 8 章 配位化合物（习题参考答案）

1. 解：

配离子	形成体	配体	配位原子	配位数
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	Cr^{3+}	NH_3	N	6-
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	Co^{2+}-	$-H_2O$	O-	6-
$[Al(OH)_4]^-$	Al^{3+}	OH^-	O-	4
$[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$	Fe^{2+}-	OH^-、$-H_2O$-	O	-6
$[PtCl_5(NH_3)]^-$	Pt^{4+}-	Cl^-、NH_3-	-Cl、N	6-

2．解：

配合物	名 称	配离子电荷	形成体氧化数
$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$	四氯合铂（Ⅱ）酸四氨合铜（Ⅱ）	+2、—2	+2、+2
$Cu[SiF_6]$	六氟合硅（Ⅳ）酸铜	—2	+4
$K_3[Cr(CN)_6]$	六氟合铬（Ⅲ）酸钾	—3	+3
$[Zn(OH)(H_2O)_3]NO_3$	硝酸一羟基·三水合锌（Ⅱ）	+1	+2
$[CoCl_2(NH_3)_3(H_2O)]Cl$	一氯化二氯·三氨·一水合钴（Ⅲ）	+1	+3
$[PtCl_2(en)]$	二氯·一乙二胺合铂（Ⅱ）	0	+2

3．解：

（1）$KPtCl_3(NH_3)]$

（2）$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$

（3）$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

（4）$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$

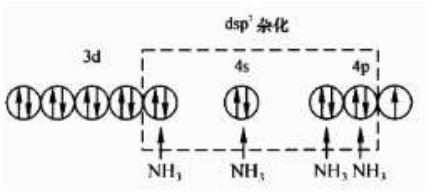
（5）$[Cr(OH)_9C_2O_4](H_2O)(en)]$

（6）$Na_2[Fe(CN)_5(CO)]$

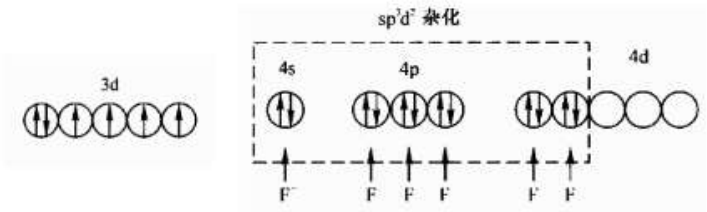
4．解：三种配合物的化学式分别为

物 质	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
配合物化学式	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$	$[PtCl_4(NH_3)_2]$

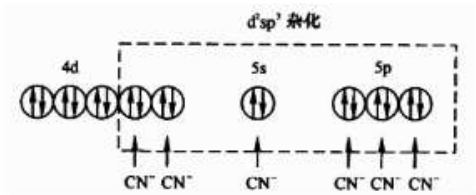
5．解：$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$



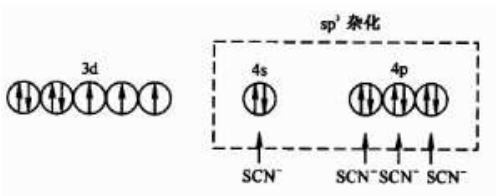
$[CoF_6]^{3-}$



$[Ru(CN)_6]^{4-}$



$[Co(NCS)_4]^{2-}$

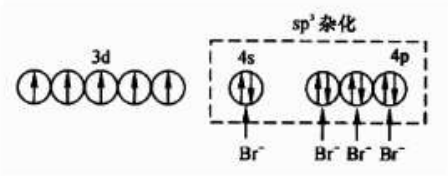


6．解：已知：$[MnBr_4]^{2-}$ μ＝5.9 B.M，$[Mn(CN)_6]^{3-}$ μ＝2.8 B.M。

由：$\mu=\sqrt{n(n+2)}$式求得：

$\left.\begin{matrix}[MnBr_4]^{2-}\text{中 } n=5\\ [Mn(CN)_6]^{3-}\text{中 } n=2\end{matrix}\right\}$，与$\begin{cases}Mn^{2+}(n=5)\\ Mn^{3+}(n=4)\end{cases}$相比较，可推测：

$[MnBr_4]^{2-}$价层电子分布为



7. 解：混合后尚未反应前：

$$c(Ag^+) = 0.10\ mol \cdot L^{-1}$$

$$c(NH_3 \cdot H_2O) = 0.50\ mol \cdot L^{-1}$$

又因 $K_f^\ominus([Ag(NH_3)_2]^+)$ 较大，可以认为 Ag^+ 基本上转化为 $[Ag(NH_3)_2]^+$，达平衡时溶液中 $c(Ag^+)$、$c(NH_3)$、$c([Ag(NH_3)_2]^+)$ 由下列平衡计算：

$$Ag^+ + 2NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$$

起始浓度 / ($mol \cdot L^{-1}$)		$0.50 - 2 \times 0.10$	0.10
平衡浓度 / ($mol \cdot L^{-1}$)	x	$0.30 + 2x$	$0.10 - x$

$$K_f^\ominus = \frac{\{c([Ag(NH_3)_2]^+)\}}{\{c(Ag^+)\}\{c(NH_3 \cdot H_2O)\}^2} = 1.12\times10^7$$

$$\frac{0.10-x}{x(0.30+2x)^2} = 1.12\times10^7$$

$x = 9.9\times10^{-8}$ 即 $c(Ag^+) = 9.9\times10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$

$c([Ag(NH_3)_2]^+) = (0.10 - x)\ mol \cdot L^{-1} \approx 0.10\ mol \cdot L^{-1}$

$c(NH_3 \cdot H_2O) = (0.30 + 2x)\ mol \cdot L^{-1} \approx 0.30\ mol \cdot L^{-1}$

8. 解：混合后未反应前：

$$c(Cu^{2+}) = 0.050\ mol \cdot L^{-1}$$

$$c(NH_3) = 3.0\ mol \cdot L^{-1}$$

达平衡时：

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

平衡浓度 / ($mol \cdot L^{-1}$)	x	$3.0 - 4\times0.050 + 4x$

$0.050 - x$

$$K_f^{\ominus} = \frac{\{c([Cu(NH_3)_4]^{2+})\}}{\{c(Cu^{2+})\}\{c(NH_3)\}^4} = \frac{0.050 - x}{x(2.8 + 4x)^4} = 2.09 \times 10^{13}$$

$\frac{0.050}{x(2.8)^4} = 2.1 \times 10^{13}$，$x = 3.9 \times 10^{-17}$

$c([Cu(NH_3)_4]^{2+}) \approx 0.050\ mol \cdot L^{-1}$，$c(NH_3 \cdot H_2O) \approx 2.8\ mol \cdot L^{-1}$

若在此溶液中加入 0.010 mol NaOH(s)，即：$c(OH^-) = 0.50\ mol \cdot L^{-1}$

$J = 3.9 \times 10^{-17} \times (0.50)^2 = 9.8 \times 10^{-18} > K_{sp}^{\ominus}(Cu(OH)_2)$

故有 $Cu(OH)_2$ 沉淀生成。

9. 解：设 1.0 L 6.0 $mol \cdot L^{-1} NH_3 \cdot H_2O$ 溶解 x mol AgI，则 $c([Ag(NH_3)_2]^+) = x\ mol \cdot L^{-1}$（实际上应略小于 $x\ mol \cdot L^{-1}$）$c(I^-) = x\ mol \cdot L^{-1}$

$$AgI(s) + 2NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + I^- + 2H_2O$$

平衡浓度 / $(mol \cdot L^{-1})$ $\quad 6.0 - 2x \quad x \quad x$

$$K^{\ominus} = \frac{\{c([Ag(NH_3)_2]^+)\}\{c(I^-)\}}{\{c(NH_3 \cdot H_2O)\}^2} \times \frac{\{c(Ag^+)\}}{\{c(Ag^+)\}}$$

$$= K_f^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+) \cdot K_{sp}^{\ominus}(AgI) = 9.54 \times 10^{-10}$$

$$\frac{x^2}{(6.0 - 2x)^2} = 9.54 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.9 \times 10^{-4}$$

同上方法：

$$AgI(s) + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + I^-$$

平衡浓度 / $(mol \cdot L^{-1})$ $\quad 1.0 - 2y \quad y$

y y

$$K^{\ominus}=K_{f}^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-)\cdot K_{sp}^{\ominus}(AgI)=(1.26\times10^{21})\times(8.52\times10^{-17})$$

$$=1.07\times10^{5}$$

$$y=0.49$$

可见 KCN 可溶解较多的 AgI。

10. 解：设 1.0 L 1.0 mol·L^{-1} 氨水可溶解 x mol AgBr，并设溶解达平衡时 $c([Ag(NH_3)_2]^+)=x$ mol·L^{-1}（严格讲应略小于 x mol·L^{-1}）$c(Br^-)=x$ mol·L^{-1}

$$AgBr(s)+2NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + 2H_2O$$

平衡浓度 /（mol·L^{-1}） $6.0-2x$ x x

$$K^{\ominus}=K_{f}^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+)\cdot K_{sp}^{\ominus}(AgBr)=5.99\times10^{-6}$$

$$\frac{x^2}{(1.0-2x)^2}=5.99\times10^{-6} \qquad x=2.4\times10^{-3}$$

故 1.0 L 1.0 mol·L^{-1} $NH_3\cdot H_2O$ 可溶解 1.9×10^{-4} mol AgBr。则 100mL 1.0 mol·L^{-1} $NH_3\cdot H_2O$ 只能溶解 AgBr 的克数为

2.4×10^{-3} mol·L^{-1} × 0.10 L × 187.77 g·mol^{-1} = 0.045 g < 0.10 g

即 0.10 g AgBr 不能完全溶解于 100mL 1.00 mol·L^{-1} 的氨水中。

11. 解：$c(NH_3\cdot H_2O)=9.98$ mol·L^{-1}

混合冲稀后：$c(NH_3\cdot H_2O)=9.98\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times\frac{30\text{mL}}{100\text{mL}}=2.99\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$c(Ag^+)=0.100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times\frac{50.0\text{mL}}{100\text{mL}}=0.0500\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

（1）　　$Ag^+ + 2NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$

平衡浓度 /（$mol \cdot L^{-1}$）　　x　　$2.99 - 0.100 + 2x$　　$0.0500 - x$

$K_f^\ominus$ 较大，故可近似计算

$$K_f^\ominus = \frac{0.0500 mol \cdot L^{-1}}{(2.89 mol \cdot L^{-1})^2 (x\ mol \cdot L^{-1})} = 1.12 \times 10^7, \quad x = 5.35 \times 10^{-10}$$

即　　$c(Ag^+) = 5.35 \times 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$

$c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0.0500\ mol \cdot L^{-1}$，$c(NH_3 \cdot H_2O) = 2.89\ mol \cdot L^{-1}$

（2）加入 0.0745 g KCl(s)：$c(Cl^-) = 0.0100\ mol \cdot L^{-1}$

$J = 5.35 \times 10^{-10} \times 0.0100 = 5.35 \times 10^{-12} < K_{sp}^\ominus(AgCl) = 1.77 \times 10^{-10}$

故无 AgCl 沉淀形成。

欲阻止 AgCl 沉淀形成，

$$c(Ag^+) \leqslant \frac{K_{sp}^\ominus(AgCl)}{c(Cl^-)/c^\ominus} c^\ominus = 1.77 \times 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$$

$$c(NH_3 \cdot H_2O) \geqslant \sqrt{\frac{0.0500}{1.77 \times 10^{-8} \times 1.12 \times 10^7}} c^\ominus = 0.502\ mol \cdot L^{-1}$$

（3）$c(Br^-) = 0.120\ g \div 119.00\ g \cdot mol^{-1} \div 0.1\ L = 0.0101\ mol \cdot L^{-1}$

$J = 5.40 \times 10^{-12} > K_{sp}^\ominus(AgBr) = 5.35 \times 10^{-13}$

故有 AgBr 沉淀形成。

欲阻止 AgBr 沉淀形成，

$$c(NH_3 \cdot H_2O) \geqslant \sqrt{\frac{0.0500}{5.30 \times 10^{-11} \times 1.12 \times 10^7}} c^\ominus = 9.18\ mol \cdot L^{-1}$$

由(2)、(3)计算结果看出，AgCl 能溶于稀 $NH_3 \cdot H_2O$，而 AgBr 须用浓 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶解。

12. 解：（1）$[HgCl_4]^{2-} + 4\ I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-} + 4Cl^-$

$$K^\ominus = \frac{K_f^\ominus([HgI_4]^{2-})}{K_f^\ominus([HgCl_4]^{2-})} = 5.78 \times 10^{14}$$

$K^\ominus$ 很大，故反应向右进行。

（2）$[Cu(CN)_2]^- + 2NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^+ + 2CN^- + 2H_2O$

$$K^\ominus = \frac{K_f^\ominus([Cu(NH_3)_2]^+)}{K_f^\ominus([Cu(CN)_2]^-)} = 7.24 \times 10^{-14}$$

（3）$[Fe(NCS)_2]^+ + 6F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-} + 2SCN^-$

$$K^\ominus = \frac{K_f^\ominus([FeF_6]^{3-})}{K_f^\ominus([Fe(NCS)_2]^+)} = 8.91 \times 10^{10}$$

$K^\ominus$ 很大，故该反应向右进行。

*13. 解：（1）$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Ni + 4CN^-$

对于电极反应：$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$

$$E(Ni^{2+}/Ni) = E^\ominus(Ni^{2+}/Ni) + (0.0592\ V / 2) \lg\{c(Ni^{2+})/c^\ominus\}$$

$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$

则 $c(Ni^{2+}) = c^\ominus / K_f^\ominus([Ni(CN)_4]^{2-}) = 5.03 \times 10^{32}\ mol \cdot L^{-1}$

因此 $E^\ominus([Ni(CN)_4]^{2-}/Ni) = E(Ni^{2+}/Ni)$

$$= E^\ominus(Ni^{2+}/Ni) + \frac{0.0592\ V}{2} \lg \frac{1}{K_f^\ominus([HgI_4]^{2-})} =$$

$-0.0295\ V$

*14. 解：对于电极反应：$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592\ V}{2} \lg\{c(Cu^{2+})\}$$

其中 Cu^{2+} 浓度可由下列平衡式求得：

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

则 $c(Cu^{2+}) = c^\ominus / K_f^\ominus([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 4.8 \times 10^{-14}\ mol \cdot L^{-1}$

$E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = E(Cu^{2+}/Cu)$

$= E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592\ V}{2}\lg\{c(Cu^{2+})\} = -0.054\ V$

在 $c(NH_3 \cdot H_2O) = 1.0\ mol \cdot L^{-1}$ 的溶液中：

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

平衡浓度 / $(mol \cdot L^{-1})$ $\quad 1.0 - x \quad x \quad x$

$$K^{\ominus}(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{x^2}{1.0-x} = 1.8\times10^{-5}$$

$x = 4.2\times10^{-3}$ 即 $c(OH^-) = 4.2\times10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$

对于电极反应：$O_2 + 2H_2O + 4\ e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

$$E(O_2/OH^-) = E^{\ominus}(O_2/OH^-) + \frac{0.0592\ V}{4}\times\lg\frac{p(O_2)/p^{\ominus}}{\{c(OH^-)\}^4}$$

$= 0.542\ V$

$E(O_2/OH^-) >> E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu)$。

*15. 解：由电极反应：$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ 可以写出：

$$E(Ag^+/Ag) = E^{\ominus}(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V\ \lg\{c(Ag^+)\}$$

可导出：

$$E^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+/Ag) = E^{\ominus}(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V \times \lg\frac{1}{K_f^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+)}$$

$$E^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-/Ag) = E^{\ominus}(Ag^+/Ag) + 0.0592\ V \times \lg\frac{1}{K_f^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-)}$$

因 $K_f^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+) << K_f^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-)$

故 $E^{\ominus}([Ag(NH_3)_2]^+/Ag) > E^{\ominus}([Ag(CN)_2]^-/Ag)$

*16. 解：$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-})$

则 $E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592\ V \times \lg\frac{c(Fe^{3+})/c^{\theta}}{c(Fe^{2+})/c^{\theta}}$

$= E^{\ominus}([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) + 0.0592\ V \times \lg\frac{c([Fe(CN)_6^{3-}])/c^{\theta}}{c([Fe(CN)_6^{4-}])/c^{\theta}}$

$E^{\ominus}[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) = 0.361V$, 得 $K_f^{\ominus}([Fe(CN)_6]^{3-}) = 8.4\times10^{41}$

*17. 解:由题意知: $E_1 = E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) - E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = 0.7083\ V$ $E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = 0.340V$, $E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = -0.7626\ V$

$E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = -0.0543\ V$

而 $E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0.0592\ V}{2}\times\lg\{c(Cu^{2+})/c\} - 0.0543\ V$

$= 0.340V + \frac{0.0592\ V}{2}\times\lg\{c(Cu^{2+})/c\}$, 得: $c(Cu^{2+}) = 4.78\times10^{-14}\ mol\cdot L^{-1}$。

由题意知: $Cu^{2+} + 4NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$

$K_f^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = \frac{c([Cu(NH_3)_4]^{2+})/c^{\theta}}{\left\{\frac{c(NH_3\cdot H_2O)}{c^{\theta}}\right\}^4\{c(Cu^{2+})/c^{\theta}\}} = \frac{c^{\theta}}{c(Cu^{2+})} = 2.09\times10^{13}$

（2） 向左半电池中加入 Na_2S，达平衡时：

$C(Zn^{2+}) = \frac{K_{sp}(ZnS)}{c(S^{2-})/c}c = 1.6\times10^{-24}\ mol\cdot L^{-1}$

$ZnS + 2e^- \rightleftharpoons Zn + S^{2-}$

$E^{\ominus}(ZnS/Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0.0592\ V}{2}\lg\{c(Zn^{2+})/c\} = -1.4670\ V$

故 $E_2 = E^{\ominus}([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) - E^{\ominus}(ZnS/Zn) = 1.4127V$

（3） (−) Zn, ZnS (S) | S^{2-} (1.00 mol·L^{-1}) || $NH_3\cdot H_2O$

（1.00 mol·L^{-1}），$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$（1.00 mol·L^{-1}）|Cu（+）

（4）电极反应：（−）$Zn + S^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons ZnS$（S）

（+）$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu + 4NH_3$

电池反应：$Zn + [Cu(NH_3)_4]^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS\downarrow + Cu + 4NH_3$

（5）$\lg K = \dfrac{2\times[-0.0543V-(-1.4670V)]}{0.0592V} = 47.73$

故 $E^{\ominus} \approx -272.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

第 9 章 元素概论 习题参考答案

1．解：（1）$2Na + 2H_2O$（冷）$\rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$

（2）$Mg + 2H_2O \xrightarrow{\triangle} Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$

（3）$3Fe + 4H_2O$（g）$\rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$

（4）$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$

（5）$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$

2．解：宜选用焦炭为还原剂

3．解：（1）$SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3HCl$

(2) $2Na + H_2 \xrightarrow{\triangle} 2NaH$

(3) $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$

（4）$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$

（5）$TiCl_4 + 4NaH \rightarrow Ti + 4NaCl + 2H_2\uparrow$

（6）$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{乙醚} Li[AlH_4] + 3LiCl$

（7）$2XeF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Xe\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$

（8）$XeF_2 + H_2O \rightarrow Xe\uparrow + 2HF + O_2\uparrow$

（9）$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF$

（10）$Xe + PtF_6 \rightarrow Xe^+[PtF_6]^-$

4．解：$\Delta_f H_m^{\ominus}(XeF_4, g) = -214.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

5．解：质量为 360g。

第 10 章 碱金属和碱土金属元素 习题参考答案

1．解：（1）$2Na\ (s) + (x+y)\ NH_3 \rightarrow 2Na^+(NH_3)_x + e^-(NH_3)_y$

（2）$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + 2H_2O_2$；$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2\uparrow$

（3）$2KO_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + 2H_2O_2 + O_2\uparrow$；$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2\uparrow$

（4）$2Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$

（5）$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3\ O_2\uparrow$

（6）$Be(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Be(OH)_4]^-$

（7）$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O$；$2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 2NH_3\uparrow + 2H_2O$

（8）$BaO_2 + H_2SO_4(稀) \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_2O_2$；$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2\uparrow$

2．解：（1）Na：

$$2NaCl(s) \xrightarrow{电解} 2Na + Cl_2\uparrow$$

（2）Na_2O_2：

$$2NaCl(s) \xrightarrow{电解} 2Na + Cl_2\uparrow$$

$$2Na + O_2 \xrightarrow[\text{（除去 } CO_2 \text{ 的干空气）}]{300\sim400\ ℃} Na_2O_2$$

（3）NaOH：

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

（4）Na_2CO_3：

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

$$C + O_2 \xrightarrow{燃烧} CO_2\uparrow$$

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

3．解：（1）该混合物中不含 $CaCO_3$，且 $MgSO_4$、$BaCl_2$ 不会同时存在；

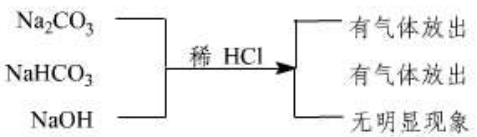
（2）该混合物中含有 KCl；

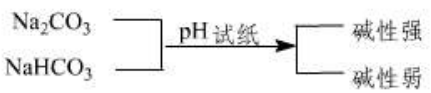
（3）该混合物中含有 $MgSO_4$。

故混合物中只有 KCl、$MgSO_4$。

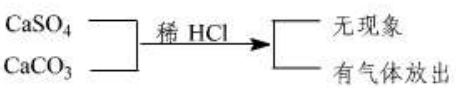
4．解：鉴别上述各组物质有不同方法，现仅举一例供参考：

（1）

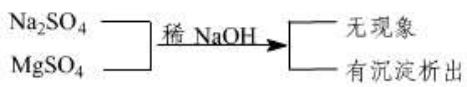




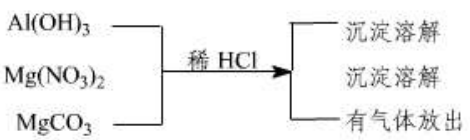
（2）

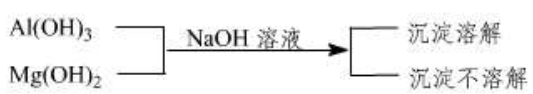


（3）



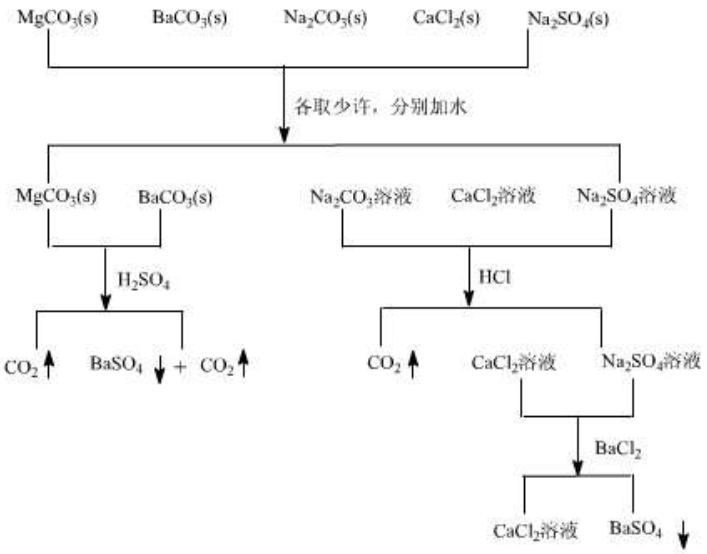
（4）





5．解：加入适量 $BaCl_2$、Na_2CO_3 和 NaOH，分别生成 $BaSO_4$、$CaCO_3$、$Mg(OH)_2$ 、$BaCO_3$ 沉淀（方程式略）。

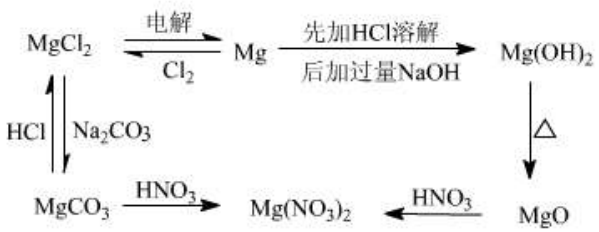
6．解：



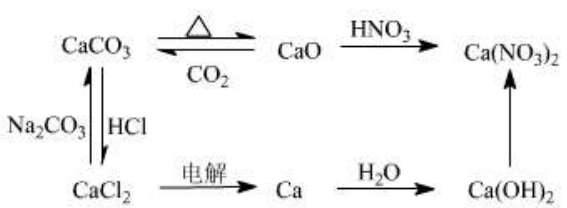
7．解：（1）根据“此固体溶于水后可得无色溶液和白色沉淀”，可判断混合物中不含有 $CuSO_4$，而白色沉淀可能是 $MgCO_3$、$BaSO_4$、Ag_2SO_4；

8．解：（1）首先析出 $BaCrO_4$ 沉淀（2）当 $SrCrO_4$ 刚析出时，$c(Ba^{2+})=5.3\times10^{-7}<10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$．沉淀已完全，因此可分离。

9．解：（1）



（2）



10．解：$1.06\times10^{-3}\ m^3\ H_2$

第 11 章 卤素和氧族元素 习题参考答案

1. 解：(1) $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + 2H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

(2) $2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$；

$3\ Br_2 + 3CO_3^{2-} \longrightarrow 5Br^- + BrO_3^- + 3CO_2\uparrow$；

$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$

2. 解：(1) $2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$

(2) $6Ca(OH)_2(热) + 6Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO_3)_2 + 5\ CaCl_2 + 2H_2O$

(3) $I_2 + 2HClO_3 \longrightarrow Cl_2 + 2HIO_3$

(4) $4KClO_3 \xrightarrow{\triangle} 3KClO_4 + KCl$

3. 解：（1）以食盐为基本原料制备 Cl_2、NaOH、NaClO、$Ca(ClO)_2$、$KClO_3$、$HClO_4$；

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + 2H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

$$Cl_2 + 2NaOH(冷) \longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$

$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2(冷) \longrightarrow Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

$$3Cl_2 + 6KOH(热) \longrightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

$$4KClO_3 \xrightarrow{\triangle} 3KClO_4 + KCl$$

$$KClO_4 + H_2SO_4(浓) \xrightarrow{减压蒸馏} KHSO_4 + HClO_4$$

（2）以萤石(CaF_2)为基本原料制备 F_2。

$$CaF_2 + H_2SO_4(浓) \xrightarrow{\triangle} CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

$$KOH + 2HF \longrightarrow KHF_2 + H_2O$$

$$2KHF_2 \xrightarrow{电解} 2KF + H_2\uparrow + F_2\uparrow$$

(3) $2KI+Cl_2 \longrightarrow I_2+ KCl$

$3I_2+6KOH \longrightarrow KIO_3 + 5KI + 3H_2O$

4. 解：（1）$Cl_2 + 2KOH(冷) \longrightarrow KClO + KCl + H_2O$

（2）$3Cl_2 + 6KOH(热) \longrightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$

（3）$KClO_3+ 6HCl \longrightarrow KCl+3Cl_2\uparrow + 3H_2O$

（4）$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl+ 3O_2\uparrow$

（5）$I_2+ 5H_2O_2 \longrightarrow 2HIO_3+ 4H_2O$

（6）$KClO_3+6KI+ 3H_2SO_4 \longrightarrow KCl+3I_2+ 3K_2SO_4+ 3H_2O$

5. 解：（1）$FeCl_3$与Br_2水能共存。因 $E^{\ominus}(BrO_3^-/Br_2) = 1.5V > E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V$，所以$FeCl_3$和$Br_2$不会发生氧化还原反应，也不发生其它反应，故能共存。

（2）$FeCl_3$与KI溶液不能共存。因$E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V > E^{\ominus}(I_2/I^-) = 0.5355V$，故发生反应：$2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$

（3）NaBr 与 $NaBrO_3$ 在酸性溶液中不能共存。因 $E^{\ominus}(BrO_3^-/Br_2) = 1.5V > E^{\ominus}(Br_2/Br^-) = 1.065V$，
故发生反应：$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$

（4）KI 与KIO_3在酸性溶液中不能共存。因$E^{\ominus}(IO_3^-/I_2) = 1.195V > E^{\ominus}(I_2/I^-) = 0.5355V$，故发生反应：$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$

6. 解：(4)式=(1)+(2)-2×(3)， $K^{\ominus} = 9\times10^{15}$

7. 解：$\Delta_r H_m^{\ominus} = 202.4\ kJ\cdot mol^{-1}$，压力升高，平衡左移，$K^{\ominus}$不变；温度升高，平衡右移，$K^{\ominus}$变大

8. 解：因为$E^{\ominus}$(右)>$E^{\ominus}$(左)，所以能向右移动，$lgK^{\ominus} = 25.2$，$K^{\ominus} = 1.6\times10^{25}$

9. 解：(1)混合物中含 5.82g KI；(2) 混合物中含 1.35 g $CaCl_2$;混合物中含 2.26 g NaCl

10. 解：$\Delta_r H_m^\ominus = -187.8\ kJ \cdot mol^{-1}$

11. 解：A 为 SO_2 水溶液。有关反应式如下：

（1）$SO_2 + H_2O + 2OH^- \longrightarrow SO_3^{2-} + 2H_2O$

（2）$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$

（3）$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$

12. 解：A 为 $Na_2S_2O_3$；B 为 SO_2；C 为 S；D 为 $BaSO_4$。有关反应式如下：

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$$

(A) (B) (C)

$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 10H^+$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$$

(D)

13. 解：A 为易溶碘化物(如 KI)；B 为浓 H_2SO_4；C 为 I_2；D 为 I_3^-；E 为 $S_2O_3^{2-}$；F 为 Cl_2。有关反应式如下：

$$8KI + 9H_2SO_4(浓) \longrightarrow 4I_2 + 8KHSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

(A) (B) (C)

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

(D)

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

(E)

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O \longrightarrow 10Cl^- + 2IO_3^- + 12H^+$$

(F)

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$$

黄色

$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 10H^+$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$$

白色

14. 解：可用稀 HCl 加以鉴别。五种固体各取少许分装于试管中，并加水配成溶液，再分别滴入 HCl。其中：

有臭气放出，该气体使湿润的 $Pb(OAc)_2$ 试纸变黑者为 Na_2S；

有同上臭气放出且有黄色沉淀生成者为 Na_2S_2；

有使品红试纸褪色的气体产生者为 Na_2SO_3；

有使品红试纸褪色的气体产生且有黄色沉淀生成者为 $Na_2S_2O_3$；

无明显现象者为 Na_2SO_4。

15. 解：1）$H_2O_2 \xrightarrow{\triangle} 2H_2O + O_2\uparrow$

（2）$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$

（3）$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

（4）$H_2S + 2Fe^{3+} \longrightarrow S\downarrow + 2Fe^{2+} + 2H^+$

（5）$2S_2O_3^- + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

（6）$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 10H^+$

（7）$H_2SO_3 + 2H_2S \longrightarrow 3S\downarrow + 3H_2O$

（8）$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \xrightarrow{\triangle} Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$

（9）$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$

（10）$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$

16. 解：选用 $(NH_4)_2S_2O_8$ 最合理。反应式如下：

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

$$2FeSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O \longrightarrow 2NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$$

可见选用$(NH_4)_2S_2O_8$作氧化剂，既可将$FeSO_4$氧化为$Fe_2(SO_4)_3$，又不引进其它杂质，而且$(NH_4)_2S_2O_8$被还原为$(NH_4)_2SO_4$，这正是制取 $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 需要的物质，不必另外再加$(NH_4)_2SO_4$。

第 12 章 氮族、碳族和硼族元素 习题参考答案

1. （1）解：

$$NH_4Cl \xrightarrow{\triangle} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} NH_3\uparrow + NH_4HSO_4$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\triangle} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

（2）解：

$$2KNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$2AgNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

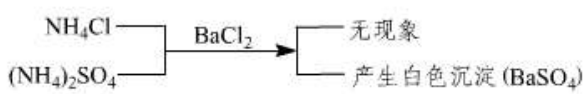
2. 解：（1） $5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

$$3NO_2^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3NO_3^- + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

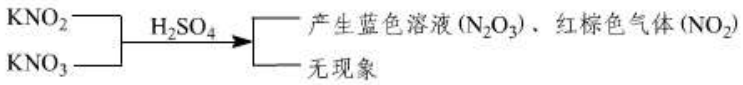
（2） $2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow 2NO\uparrow + I_2 + 2H_2O$

（3） $HNO_2 + NH_3 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

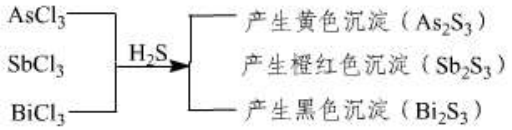
3. 解：（1）



（2）



（3）



4．解：（1）$S + 2HNO_3(浓) \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO\uparrow$

（2）$4Zn + 10HNO_3(很稀) \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

（3）$3CuS + 8HNO_3 \xrightarrow{\triangle} 3Cu(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$

（4）$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$

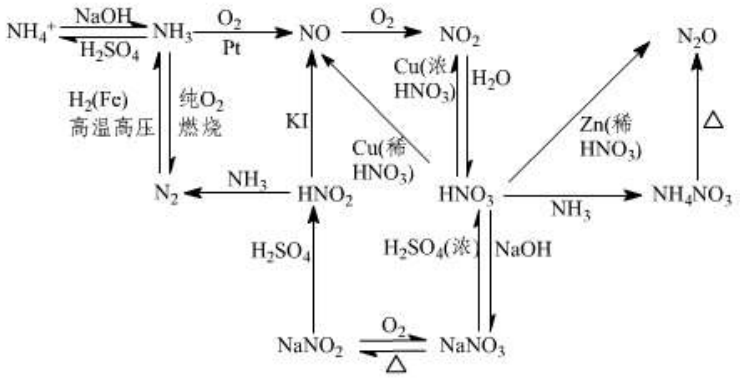
（5）$2AsO_3^{3-} + 3H_2S + 6H^+ \longrightarrow As_2S_3\downarrow + 6H_2O$

（6）$AsO_4^{3-} + 2I^- + 5H^+ \longrightarrow H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$

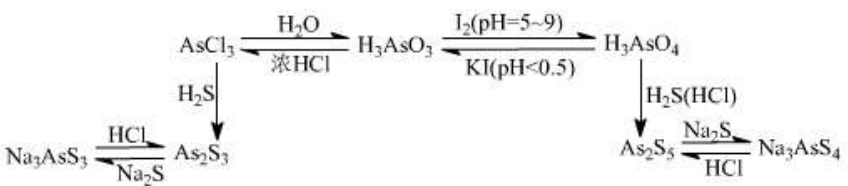
（7）$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$

（8）$Sb_2S_3 + 3S^{2-} \longrightarrow 2SbS_3^{3-}$

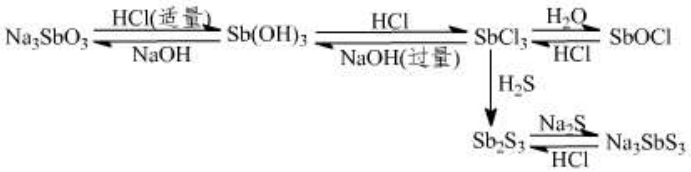
5．解：（1）



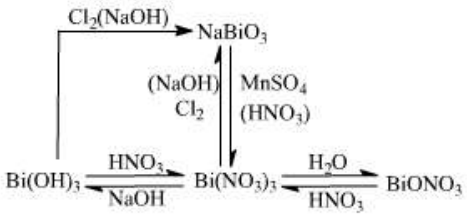
（2）



（3）



（4）



6．解：A 是 $AsCl_3$，B 是 AgCl，C 是 $[Ag(NH_3)_2]Cl$，D 是 As_2S_3，E 是 $(NH_4)_3AsS_4$，F 是 As_2S_5，G 是 H_2S。有关反应式如下：

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$$

白色

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

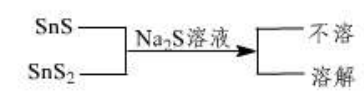
$$2AsCl_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3\downarrow + 6HCl$$

$$As_2S_3 + 6OH^- \longrightarrow AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} + 3H_2O$$

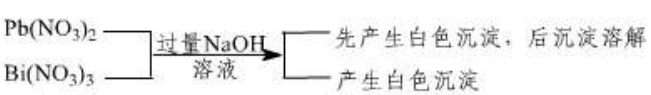
$$As_2S_3 + 3S_2^{2-} \longrightarrow 2AsS_4^{3-} + S\downarrow$$

$$2AsS_4^{3-} + 6H^+ \longrightarrow As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

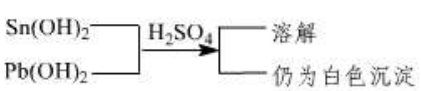
7．解：



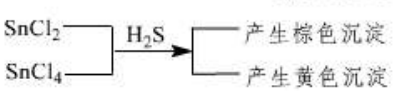
（1）



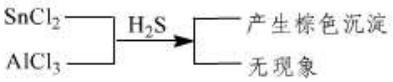
（2）



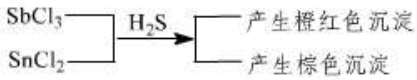
（3）



（4）

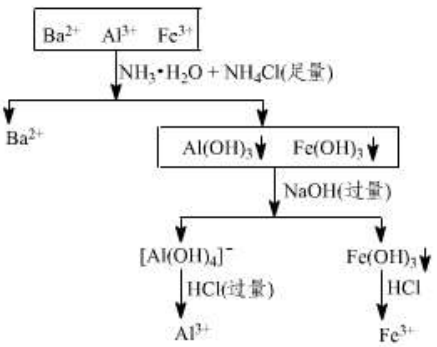


（5）

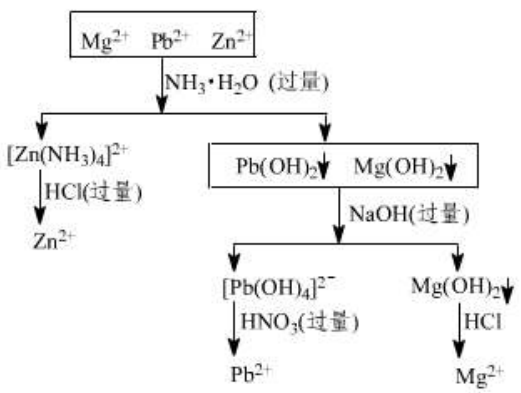


（6）

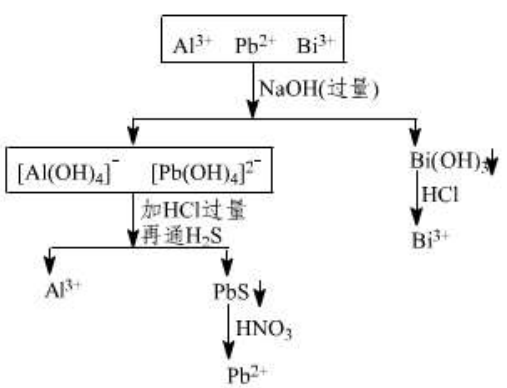
8．解：（1）



（2）



（3）



9． 解：A 是 $SnCl_2$（固体），B 是 Sn(OH)Cl，C 是 $SnCl_2$(aq)，

D 是 AgCl，E 是$[Ag(NH_3)_2]Cl$，F 是 SnS，G 是$(NH_4)_2SnS_3$，H 是SnS_2，I 是Hg_2Cl_2，J 是 Hg。有关反应式如下：

$$SnCl_2 + H_2O \longrightarrow Sn(OH)Cl\downarrow + HCl$$

白色

$$Sn(OH)Cl + HCl(浓) \longrightarrow SnCl_2 + H_2O$$

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$$

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4Cl$$

白色

$$Sn^{2+} + H_2S \longrightarrow SnS\downarrow + 2H^+$$

棕色

$$SnS + S_2^{2-} \longrightarrow SnS_3^{2-}$$

$$SnS_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$$

黄色

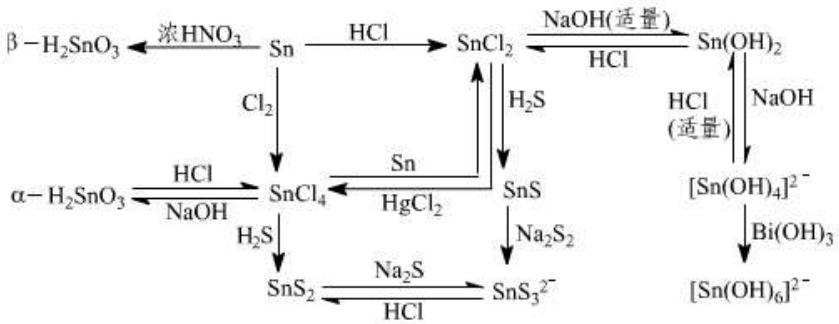
$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$$

白色

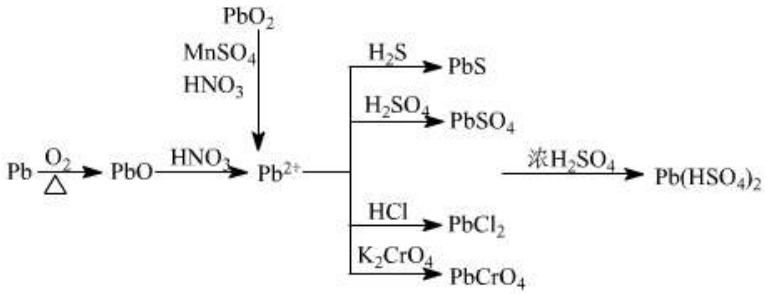
$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$$

黑色

10．解：（1）



（2）



11. 解：（1）$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{熔融}} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$

（2）$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow + Na_2CO_3$

（3）$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$

（4）$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2\uparrow$

12. 解：（1）Sn^{2+}和Fe^{2+}能共存。

（2）Sn^{2+}和Fe^{3+}不能共存，其反应为：

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

（3）Pb^{2+}和Fe^{3+}能共存。

（4）SiO_3^{2-}和NH_4^+不能共存，其反应为：

$$SiO_3^{2-} + 2NH_4^+ + 2H_2O \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NH_3\cdot H_2O$$

$$\downarrow$$

$$2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

（5）Pb^{2+}和$[Pb(OH)_4]^{2-}$不能共存，其反应为：

$$Pb^{2+} + [Pb(OH)_4]^{2-} \longrightarrow 2Pb(OH)_2\downarrow$$

（6）$[PbCl_4]^{2-}$和$[SnCl_6]^{2-}$能共存。

13. 解：该金属是Sn。

14. 解：X为Pb_3O_4，A为PbO_2，B为$PbCrO_4$，C为Cl_2。

15. 解：A是$PbCO_3$（或是$Pb_2(OH)_2CO_3$），B是PbO，C是CO_2，D是$Pb(NO_3)_2$，E是$PbCl_2$，F是PbS，G是HCl，H是S，I是NO。

16. 解：（1）$PbO_2 + 6H^+ + H_2O_2 \longrightarrow Pb^{2+} + O_2\uparrow + 2H_2O$

(2) $Pb_3O_4 + 4HNO_3 \longrightarrow PbO_2 + 2\ Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$

(3) $5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5\ PbSO_4\downarrow + 2H_2O$

(4) $3[Sn(OH)_4]^{2-} + 2Bi(OH)_3 \longrightarrow 3[Sn(OH)_6]^{2-} 2Bi\downarrow$

(5) $SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$

$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$

(6) $PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4\downarrow + 4H_2O$

(7) $[Sn(OH)_4]^{2-} + 4H^+$(足量) $\longrightarrow Sn^{2+} + 4H_2O$

(8) $SnS + S_2^{2-} \longrightarrow 2SnS_3^{2-}$

17. 解：$Na_2B_4O_7 + NiO \longrightarrow Ni(BO_2) \cdot 2NaBO_2$

$Na_2B_4O_7 + CuO \longrightarrow Cu(BO_2) \cdot 2NaBO_2$

18. 解：将明矾 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶于水，加入适量 NaOH，控制 pH 在 3.4～4.7 之间：

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

过滤并洗涤沉淀即得 $Al(OH)_3$。

将上述滤液蒸发浓缩可得 K_2SO_4。

在上述制得的 $Al(OH)_3$ 中加入浓 KOH 溶液：

$$Al(OH)_3 + KOH(浓) \xrightarrow{\text{加热脱水}} K[Al(OH)_4]$$

$KAlO_2 + 2H_2O$

19. 解：(1) $2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

(2) $Al^{3+} + 4OH^-$(过量) $\longrightarrow [Al(OH)_4]^-$

(3) $Al^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O$(过量) $\longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

(4) $2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$

第 13 章 过渡元素 习题参考答案

1．解：(1) $TiO_2 + H_2SO_4(浓) \xrightarrow{\Delta} TiOSO_4 + H_2O$

(2) $TiCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2TiO_3\downarrow + 4HCl\uparrow$

(3) $VO_4^{3-} + 4H^+(过量) \rightarrow VO_2^+ + 2H_2O$

(4) $2VO_2^+ + SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2VO^+ + SO_4^{2-} + H_2O$

(5) $5VO^{2+} + MnO_4^- + H_2O \rightarrow 5VO_2^+ + Mn^{2+} + 2H^+$

(6) $V_2O_5 + 6H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2VO^{2+} + Cl_2\uparrow + 3H_2O$

(浓 HCl)

(7) $V_2O_5 + 6OH^- \xrightarrow{冷} 2VO_4^{3-} + 3H_2O$

$V_2O_5 + 2OH^- \xrightarrow{热} 2VO_3^- + H_2O$

2．解：最终产物分别为 VO^{2+}、V^{3+} 、V^{2+}

3．解：(1) $2[Cr(OH)_4]^- + 3Br_2 + 8OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 8H_2O$

(浓 HCl)

(2) $Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3S\downarrow + 7H_2O$

(3) $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

(4) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$

(浓 HCl)

(5) $Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

(6) $2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2\ Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

4．解：

加入试剂	$NaNO_2$	H_2O_2	$FeSO_4$	NaOH	$Ba(NO_3)_2$
现	橙红→	橙红→蓝	橙红→	橙红	黄色沉

象	蓝紫色	紫色 有气泡生成	绿色	→黄色	淀
主要产物	Cr^{3+}、NO_3^-	Cr^{3+}、O_2	Cr^{3+}、Fe^{3+}	CrO_4^{2-}	$BaCrO_4\downarrow$

5．解：$K_f^{\ominus}([Fe(bipy)_3]^{2+})=4.32\times10^{18}$；即$[Fe(bipy)_3]^{2+}$更稳定

6．解：A 是 K_2MnO_4

(1) $3\ MnO_4^{2-} + 2CO_2 \rightarrow MnO_2\downarrow + 2MnO_4^- + 2CO_3^{2-}$

(A) (B) (C)

$MnO_2 + 4HCl(浓) \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

(B) (D)

(2) $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$

(C) (B)

$Cl_2 + 2MnO_4^{2-} \rightarrow 2MnO_4^- + 2Cl^-$

(D) (A) (C)

7．解：

(1) $2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$

(浓 HCl)

(2) $2MnO_4^- + 3NO_2^- + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3NO_3^- + 2OH^-$

(3) $2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$

(4) $2MnO_4^- + NO_2^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + NO_3^- + H_2O$

(5) $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

8．解：此棕黑色粉末为 MnO_2。有关反应式：

$2MnO_2 + 2H_2SO_4(浓) \xrightarrow{\Delta} 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$

棕黑色

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ + 5SO_4^{2-} \xrightarrow{\Delta} 5PbSO_4\downarrow + 2MnO_4^- + 2H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

9．解：由题意知：$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ $E^{\ominus} = 1.5V$

$[Mn(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Mn(CN)_6]^{4-}$ $E^{\ominus} = -0.24V$

$$Mn^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Mn(CN)_6]^{3-}$$

$$c(Mn^{3+}) = \frac{c([Mn(CN)_6]^{3-})}{K_f([Mn(CN)_6]^{3-})\{c(CN^-)\}^6}$$

10．解：(1) $12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + PO_4^{3-} + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O + 6H_2O$

(2) $2MoO_4^{2-} + 3Zn + 16H^+ \rightarrow 2Mo^{3+} + 3Zn^{2+} + 8H_2O$

(3) $WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{\Delta} W + 3H_2O$

(4) $WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$

(5) $WO_4^{2-} + 2H^+ + xH_2O \rightarrow H_2WO_4 \cdot xH_2O\downarrow$

(6) $MoO_3(s) + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2MoO_4$

11．解：A 为 Co_2O_3。

(1) $Co_2O_3 + 6HCl(浓) \rightarrow 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$

(A) (B) (C)

$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$

(C) 在 CCl_4 层中呈紫红色

(2) $Co^{2+} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow$

(B) 粉红色

(3) $Co^{2+} + 6NH_3 \cdot H_2O(过量) \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$

(B) 土黄色

$4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$

红褐色

(4) $Co^{2+} + 4SCN^- \xrightarrow{丙酮} [Co(NCS)_4]^{2-}$

(B) 宝石蓝

12. 解：(1) $2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H^+$

(2) $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$

(3) $Co^{2+} + 4SCN^- \xrightarrow{丙酮} [Co(NCS)_4]^{2-}$

(4) $Ni^{2+} + 6NH_3 \cdot H_2O(过量) \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$

(5) $4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$

(6) $2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2OH^- \rightarrow 2NiO(OH)\downarrow + 2Br^- + 2H_2O$

(7) $Co_2O_3 + 6H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Co^{2+} + Cl_2\uparrow + 3H_2O$

(8) $[Fe(NCS)_6]^{3-} + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-} + 6SCN^-$

13. 解：（1）分别用 Na_2S(过量)，（NaOH，H_2O_2），HNO_3，NH_4Cl（S）；

（2）分别用 $NH_3 \cdot H_2O$，HOAC，（NaOH，H_2O_2）；

（3）分别用($NH_3 \cdot H_2O$(过量)，NH_4Cl(S))，CrO_4^{2-}，OH^-

14. 解：(1) $2Cu + \underbrace{O_2 + CO_2 + H_2O}_{湿空气} \rightarrow Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow$

(2) $Cu_2O + 2Cl^- + 2H^+ \rightarrow 2CuCl_2\downarrow + H_2O$

(3) $Cu_2O + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu\downarrow + H_2O$

(4) $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$

(5) $2Cu^{2+} + 6CN^-(过量) \rightarrow 2[Cu(CN)_2]^- + (CN)_2\uparrow$

(6) $AgBr + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$

(7) $Zn^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O(过量) \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$

(8) $Hg^{2+} + 4I^-$ (过量) $\rightarrow [HgI_4]^{2-}$

(9) $Hg_2^{2+} + 4I^-$ (过量) $\rightarrow [HgI_4]^{2-} + Hg\downarrow$

(10) $Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$

(11) $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$

(12) $HgS + S^{2-} \rightarrow [HgS_2]^{2-}$

15. 解：简单工艺流程如下：

(1) 配制工业纯 $ZnCl_2$ 溶液，用稀 HCl 调节溶液 pH = 1~2，加入少量 Zn 粉，除去重金属离子(Pb^{2+}、Cu^{2+}等)杂质。

(2) 过滤，除去重金属离子后的清夜中加入少量 H_2O_2(3%)，将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}。

(3) 用 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节溶液 pH = 4，通 H_2O(g)加热，使 Fe^{3+} 沉淀完全，过滤除去 $Fe(OH)_3$。

(4) 滤液中加入饱和 NH_4HCO_3 溶液，调节溶液 pH = 8，生成白色沉淀。

(5) 过滤，将沉淀离心甩干，再用热水洗涤多次，直到用 $AgNO_3$ 试剂检查 Cl^- 含量达标为止。

(6) 沉淀经干燥焙烧，即得产品 ZnO 试剂。

16. 解：(1) $Zn^{2+}+2OH^-$(适量) $\rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$

$Zn(OH)_2+2OH^-$(过量) $\rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

(2) $2Cu^{2+}+2NH_3 \cdot H_2O+SO_4^{2-} \rightarrow 2Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow +2NH_4^+$

$Cu_2(OH)_2SO_4 + 8NH_3 \cdot H_2O$ (过量) $\rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} +2OH^- +SO_4^{2-} + 8H_2O$

(3) $2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2\ Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$;

$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$

(4) $HgCl_2 + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow + 2Cl^-$

$HgI_2 + 2I^-$ (过量) $\rightarrow [HgI_4]^{2-}$

17. 解：因混合液中含有大量 F^-，它可与 Fe^{3+} 配合，使 $c(Fe^{3+})$

降低，导致 Fe^{3+}的氧化能力下降，所以加入 KI 溶液时，Cu^{2+}可氧化 I^-而生成白色 CuI 沉淀和单质 I_2。反应式如下：

$$Fe^{3+} + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-}$$

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$

这可用电极电势值说明。

已知：$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$　　$E^{\ominus} = 0.771V$

$[FeF_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6F^-$

将两电极组成原电池，电动势为零(E = 0)时，则：

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E([FeF_6]^{3-}/Fe^{2+})$$

$$E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592V \times \lg\frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

$$= E^{\ominus}([FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}) + 0.0592V \times \lg\frac{c([FeF_6]^{3-})}{\{c(Fe^{2+})\}\{c(F^-)\}^6}$$

$$E^{\ominus}([FeF_6]^{3-}/Fe^{2+}) = E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.0592V \times \lg\frac{1}{K_f^{\ominus}([FeF_6]^{3-})}$$

$$= -0.076V << E^{\ominus}(I_2/I^-) = 0.536V$$

查表：$E^{\ominus}(Cu^{2+}/CuI) = 0.86V > E^{\ominus}(I_2/I^-)$

故有 Cu^{2+}氧化 I^-的反应发生，而无$[FeF_6]^{3-}$氧化 I^-的反应发生。

18. 解：A 为 $CuCl_2$，B 为 $Cu(OH)_2$，C 为 CuS，D 为 AgCl。

(1) $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$

(A)　　浅蓝色沉淀 B

(2) $Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O$

(B)

$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$

(B)

(3) $Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2H^+$

(A)　　黑色沉淀 C

(4) $3CuS + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$

(5) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$

(A)　　白色沉淀 D

(6) $AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

(D)

19. 解：这无色溶液中含有 $Hg(NO_3)_2$。

(1) $2Hg^{2+} + NO_3^- + 4NH_3 + H_2O \rightarrow HgO \cdot NH_2HgNO_3\downarrow + 3NH_4^+$

白色

(2) $Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$

黄色

(3) $Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow$

橘红色

$HgI_2 + 2I^-$(过量) $\rightarrow [HgI_4]^{2-}$

(4) $Hg^{2+} + Hg \rightarrow Hg_2^{2+}$

$2Hg_2^{2+} + 4NH_3 + H_2O + NO_3^- \rightarrow HgO \cdot NH_2HgNO_3\downarrow + 2Hg\downarrow + 3NH_4^+$

白色　　黑色

20. 解：A 为 $HgCl_2$、B 为 HgO、C 为 HgS、D 为 $[HgS_2]^{2-}$、E 为 AgCl、F 为 $[Ag(NH_3)_2]^+$、G 为 Hg_2Cl_2、H 为 Hg。

21. 解：(1)加过量 NaOH；(2)加 $NH_3 \cdot H_2O$；(3) 加过量 $NH_3 \cdot H_2O$；(4)加 HNO_3；(5) 加 $NH_3 \cdot H_2O$；(6) 加稀 HCl(或根据颜色)；(7)加过量 $NH_3 \cdot H_2O$；(8)加 Na_2S 或 HCl

22. 解：(1)由已知电对的 $E^\ominus$ 值可知：

$E^\ominus = E^\ominus(Cu^+/Cu) - E^\ominus(Cu^{2+}/Cu^+) = 0.36\ V > 0$

故 Cu^+ 发生歧化反应：$2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$

反应平衡常数可由下式求得：

$\lg K^{\ominus} = \frac{z' E^{\ominus}}{0.0592\text{V}} = \frac{1 \times 0.36\text{V}}{0.0592\text{V}} = 6.08$　　$K^{\ominus} = 1.2 \times 10^{6}$

$K^{\ominus}$值较大，表明Cu^{+}在水溶液中发生歧化反应较完全。

(2)下面两个平衡反应：

$CuCl(s) \rightleftharpoons Cu^{+} + Cl^{-}$　(A)　　$K_{A}^{\ominus} = K_{sp}^{\ominus} = 1.72 \times 10^{-7}$

$2Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$　(B)　　$K_{B}^{\ominus} = 1.2 \times 10^{6}$

(A)式× 2 +(B)式得：

$2CuCl(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu + 2Cl^{-}$　(C)

则：$K_{C}^{\ominus} = \{K_{sp}^{\ominus}(CuCl)\}^{2} \cdot K_{B}^{\ominus}$

$= 3.6 \times 10^{-8}$

该反应的逆反应为

$Cu^{2+} + Cu + 2Cl^{-} \rightarrow 2CuCl\downarrow$　(D)

$K_{D}^{\ominus} = 1/K_{C}^{\ominus} = 1/(3.6 \times 10^{-8}) = 2.8 \times 10^{7}$

计算结果表明：当Cu(Ⅰ)形成沉淀或配合物时，可使Cu(Ⅱ)转化为Cu(Ⅰ)的化合物，即发生歧化反应的逆过程。

23．解：(1)(－) Ag, AgI(S)｜I^{-}(1 mol•L^{-1})‖Ag^{+}(1 mol•L^{-1})｜Ag (+)

(2)电池反应为$Ag^{+} + I^{-} \rightarrow AgI\downarrow$

(3) $K_{sp}^{\theta}(AgI) = 8.63 \times 10^{-17}$

24．解：$K_{f}^{\ominus}([AuCl_2]^{-}) = 3.09 \times 10^{11}$；$K_{f}^{\ominus}([AuCl_4]^{-}) = 1.41 \times 10^{26}$

25．解：(1) 常温下气态 Cu(I)比 Cu(II)稳定；(2)常温下Cu_2O、CuO 均稳定；(3) 高温下Cu_2O比 CuO 稳定；(4)水溶液中 Cu(I)不稳定，会自发歧化为 Cu(II)和 Cu

26．解：(1) $2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2\ MoO_3 + 4SO_2\uparrow$

$MoO_3+2NH_3\cdot H_2O\rightarrow (NH_4)_2MoO_4+H_2O$

$(NH_4)_2MoO_4+2HCl\rightarrow 2H_2MoO_4\downarrow+2NH_4Cl$

$H_2MoO_4\xrightarrow{400\sim500^\circ C}MoO_3+H_2O$

(2) $CaWO_4+2Na_2CO_3\xrightarrow{800\sim900^\circ C}Na_2WO_4+CaO+CO_2\uparrow$

$Na_2WO_4+2HCl\rightarrow H_2WO_4\downarrow+2NaCl$

$H_2WO_4+2NH_3\cdot H_2O\rightarrow (NH_4)_2WO_4+2H_2O$

$(NH_4)_2WO_4\xrightarrow{\Delta}WO_3+2NH_3\uparrow+6H_2O\uparrow$

27. 解：(1) $3MnO_2+6KOH+KClO_3\xrightarrow{\Delta}3K_2MnO_4+KCl+3H_2O$

(2) $2MnO_4^{2-}+2H_2O\xrightarrow{电解}2MnO_4^-+2OH^-+H_2\uparrow$（电解法，产率高、质量好）

(3) $2MnO_2+2H_2SO_4\rightarrow 2MnSO_4+O_2\uparrow+2H_2O$

28. 解：$2Fe^{3+}+3S^{2-}+6H_2O\rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow+3H_2S\uparrow$

$Co^{2+}+S^{2-}\rightarrow CoS\downarrow$

$Fe^{2+}+S^{2-}\rightarrow FeS\downarrow$

$Ni^{2+}+S^{2-}\rightarrow NiS\downarrow$

$2Cr^{3+}+3S^{2-}+6H_2O\rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow+3H_2S\uparrow$

29. 解：(1) $Cu^{2+}+2OH^-\rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$

$Cu(OH)_2+2OH^-\rightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}$

$Cu^{2+}+4NH_3\cdot H_2O\rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}+4H_2O$

$Zn^{2+}+2OH^-\rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$

$Zn(OH)_2+2OH^-\rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

$Zn^{2+}+2NH_3\cdot H_2O\rightarrow Zn(OH)_2\downarrow+2NH_4^+$

$Zn^{2+}+4NH_3\cdot H_2O$(过量) $\rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}+4H_2O$

$Hg^{2+}+2OH^-\rightarrow HgO\downarrow+H_2O$