

内 容 简 介

这本解题指南是浙江大学编《普通化学》第五版一书的主要配套书。可用来指导本科生和考研生如何审题、解题,从容迎考。全书分为两大部分。第一大部分为习题与解题指导。以浙江大学编《普通化学》第五版为蓝本,共分八章。每章分习题与习题解答,以及解题指导两部分。对该书题目作了规范的解答,又对 148 题疑难题作了解题指导。本书第二大部分为试题与试题分析。利用全国高等学校工科普通化学试题库组得的 4 套试卷,给出了全部解答,并对部分综合性难题作了解题指导和试题分析,题目典型,覆盖面广,对各类考生均会有所帮助。

本书可供高等学校理工科专业本科生、考研生学习使用,也可供电大、远程教学及自学者参考,还可供青年教师作为教学参考。

前 言

本书是为学习普通化学的学生而写的一本辅助读物。旨在指导学生如何审题、解题,同时通过解题和学习解题指导达到巩固和掌握普通化学基本原理和基本知识,培养解决实际问题的能力和了解化学在能源、环境、材料、信息、生命和健康等相关学科中的应用、交叉和渗透,体会化学的实践性和应用性,体会“化学是一门社会迫切需要的实用科学”。本书可供高等学校理工科各专业本科生、考研使用,也可供电大、远程教学及自学者作为普通化学的教学参考书,还可供青年教师作为教学参考。

本书分为两大部分。第一大部分为“习题与解题指导”,以浙江大学编《普通化学》第五版为蓝本,按其编排分八章,每章分两个部分:一习题及习题解答;二解题指导。该书共有习题 172 题,若将数题合一的是非题、选择题及填空题分开单独计,则总计有 271 题。本书给出规范的解答[如计算题必定有:① 列出相关计算公式,② 代入所有物理量(包括物理量的数值和单位),③ 给出计算结果(并注意有效数字和数据的物理意义)等几步]。对于一些易出错的题目,或难度较大的疑难题、典型题等共 148 题作了解题指导。每章根据不同的习题分成四类给以指导,并分别给出两个字的引导词,分别为

1. 注意 提醒容易发生的错误或引起混乱的关键点。
2. 思路 对难度较大的疑难问题或综合性问题介绍解题思路 and 关键步骤。
3. 简析 对典型问题重点剖析题意本质,启发如何抓住主要矛盾。
4. 引论 从中引申出一些值得思考的新问题,或联系生产、

社会、生活实际的新思考。

本书第二大部分为“试题与试题分析”。利用全国高等学校工科普通化学试题库组得了四份不同要求的试卷(其中一份为硕士研究生入学考试卷),以供不同类型的高校师生参考。每份试卷的全部题目都给出了参考答案,对其中一些综合性较强及易出错或“一题多解”的试题作了解题指导与试题分析,题目典型,覆盖面广,是本科生和考研生复习迎考的好参考。

本书由王明华、许莉编写。由于编者水平所限,书中难免有欠妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2002年9月于求是园

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话:(010)84043279 13801081108

传 真:(010)64033424

E-mail:dd@hep.com.cn

地 址:北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编:100009

责任编辑	刘啸天	朱 仁
封面设计	张 楠	
责任绘图	郝 林	
版式设计	陆瑞红	
责任校对	杨凤玲	
责任印制	孔 源	

目 录

第一部分 习题与解题指导

第 1 章 热化学与能源	1	第 5 章 物质结构基础	84
一、习题与习题解答	1	一、习题与习题解答	84
二、解题指导	14	二、解题指导	91
第 2 章 化学反应的基本 原理与大气污染 ...	19	第 6 章 元素化学与无机 材料	96
一、习题与习题解答	19	一、习题与习题解答	96
二、解题指导	39	二、解题指导	110
第 3 章 水化学与水 污染	42	第 7 章 高分子化合物与 材料	114
一、习题与习题解答	42	一、习题与习题解答	114
二、解题指导	57	二、解题指导	125
第 4 章 电化学与金属 腐蚀	60	第 8 章 生命物质与人体 健康	130
一、习题与习题解答	60	一、习题与习题解答	130
二、解题指导	78	二、解题指导	139

第二部分 试题与试题分析

I. 试题综合信息	145	(IV) 模拟试卷(四)	164
II. 模拟试卷	147	III. 模拟试卷参考答案	171
(I) 模拟试卷(一)	147	(I) 模拟试卷(一)参考 答案	171
(II) 模拟试卷(二)	153	(II) 模拟试卷(二)参考	
(III) 模拟试卷(三)	158		

答案	173	(I) 模拟试卷(一)解题指导	
(III) 模拟试卷(三)参考		与试题分析	180
答案	175	(II) 模拟试卷(二)解题指导	
(IV) 模拟试卷(四)参考		与试题分析	183
答案	177	(III) 模拟试卷(三)解题指导	
IV . 模拟试卷解题指导与		与试题分析	185
试题分析	180	(IV) 模拟试卷(四)解题指导	
		与试题分析	189

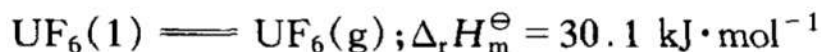
第一部分 习题与解题 指导

第 1 章 热化学与能源

一、习题与习题解答

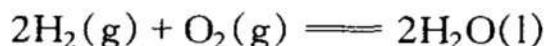
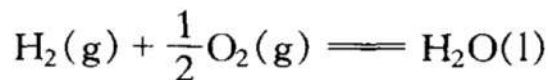
1.1 是非题(对的在括号内填“+”号,错的填“-”号)①

(1) 已知下列过程的热化学方程式为



则此温度时蒸发 1 mol $\text{UF}_6(\text{l})$, 会放出热 30.1 kJ。 ()

(2) 在定温定压条件下, 下列两个生成液态水的化学方程式所表达的反应放出的热量是一相同的值。 ()



(3) 功和热是在系统和环境之间的两种能量传递方式, 在系统内部不讨论功和热。 ()

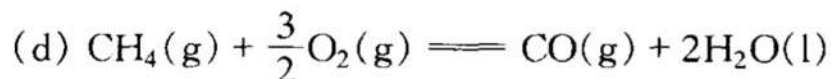
① 为了便于区分, 各章习题前均加章的序号。如第一章第 1 题写成 1.1; 第 5 章第 12 题, 写成 5.12 等。

(4) 反应的 ΔH 就是反应的热效应。 ()

解: (1) -; (2) -; (3) +; (4) -。

1.2 选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)

(1) 在下列反应中,进行 1 mol 反应时放出热量最大的是 ()



(2) 通常,反应热的精确的实验数据是通过测定反应或过程的哪个物理量而获得的。 ()

(a) ΔH (b) $p\Delta V$ (c) q_p (d) q_v

(3) 下列对于功和热的描述中,正确的是 ()

(a) 都是途径函数,无确定的变化途径就无确定的数值;

(b) 都是途径函数,对应于某一状态有一确定值;

(c) 都是状态函数,变化量与途径无关;

(d) 都是状态函数,始终态确定,其值也确定。

(4) 在温度 T 的标准状态下,若已知反应 $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus$,与反应 $2\text{A} \rightarrow \text{C}$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus$,则反应 $\text{C} \rightarrow 4\text{B}$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus$ 与 $\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus$ 及 $\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus$ 的关系为 $\Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus =$ ()

(a) $2\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus + \Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus$ (b) $\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus - 2\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus$

(c) $\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus + \Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus$ (d) $2\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus - \Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus$

(5) 对于热力学可逆过程,下列叙述正确的是 ()

(a) 变化速率无限小的过程;

(b) 可作最大功的过程;

(c) 循环过程;

(d) 能使系统与环境都完全复原的过程。

(6) 在一定条件下,由乙二醇水溶液、冰、水蒸气、氮气和氧气组成的系统中含有 ()

- (a) 三个相 (b) 四个相 (c) 三种组分
(d) 四种组分 (e) 五种组分

* (7) 一只充满氢气的气球,飞到一定高度即会爆炸,这要取决于一定高度上的 ()

- (a) 外压 (b) 温度 (c) 湿度
(d) 外压和温度

(8) 下述说法中,不正确的是 ()

- (a) 焓只有在某种特定条件下,才与系统反应热相等;
(b) 焓是人为定义的一种具有能量量纲的热力学量;
(c) 焓是状态函数;
(d) 焓是系统能与环境进行热交换的热量;

解: (1) c; (2) d; (3) a; (4) d; (5) a, b, d;
(6) a, d; (7) d; (8) d。

1.3 填空题

使可燃样品(质量为 1.000 g)在弹式热量计内完全燃烧,以测定其反应热,必须知道:

- (1) _____
(2) _____
(3) _____

解: (1) 弹式热量计内吸热介质(通常为水)质量和比热容;
(2) 钢弹组件的总热容 C_b ;
(3) 反应前后系统的温度。

* 1.4 钢弹的总热容 C_b 可借一已知反应热数值的样品而求得。设将 0.500 g 苯甲酸(C_6H_5COOH)在盛有 1209 g 水的弹式热

量计的钢弹内(通入氧气)完全燃烧尽,系统的温度由 296.35 K 上升到 298.59 K。已知在此条件下苯甲酸完全燃烧的反应热效应为 $-3226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的比热容为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算该钢弹的总热容。

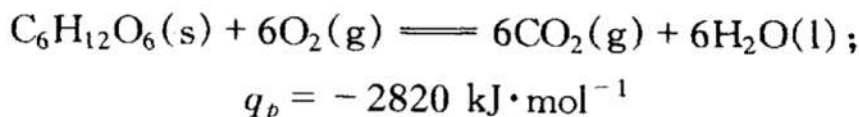
解: 苯甲酸的摩尔质量为 $122.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 0.500 g 苯甲酸完全燃烧的反应热为

$$\begin{aligned} q &= -3226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.500 \text{ g} / 122.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -13.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{又 } q &= -[C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T + C_b \cdot \Delta T] - \\ &\quad 13.2 \times 10^3 \text{ J} \\ &= -[4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1209 \text{ g} \times \\ &\quad (298.59 - 296.35) \text{ K} + C_b \cdot (298.59 - 296.35) \text{ K}] \end{aligned}$$

得该钢弹的总热容 $C_b = 839 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

1.5 葡萄糖完全燃烧的热化学反应方程式为



当葡萄糖在人体内氧化时,上述反应热约 30% 可用作肌肉的活动能量。试估计一食匙葡萄糖(3.8 g)在人体内氧化时,可获得的肌肉活动的能量。

解: 葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的摩尔质量为 $180.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其热效应为

$$\begin{aligned} q &= -2820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 180.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -15.65 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

一食匙(3.8 g)葡萄糖氧化时可获得的肌肉活动能量为

$$15.65 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \times 3.8 \text{ g} \times 30\% = 18 \text{ kJ}$$

1.6 已知下列热化学方程式:



$$q_p = -27.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$q_p = -58.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$q_p = 38.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

不用查表,试计算下列反应的 q_p 。



[提示:根据盖斯定律利用已知反应方程式,设计一循环,使消去 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ,而得到所需反应方程式。若以(1),(2),(3),(4)依次表示所给出的反应方程式,则可得 $6q_{p,4} = 3q_{p,1} - q_{p,2} - 2q_{p,3}$]

解:若以(1),(2),(3),(4)依次表示所给出的反应方程式,则(1) $\times 3 - (2) - (3) \times 2$ 得下列反应方程式:



上式除以 6,即得反应方程式(4),故对应的热效应关系为

$$\begin{aligned} q_{p,4} &= \frac{1}{6} [3q_{p,1} - q_{p,2} - 2q_{p,3}] \\ &= \frac{1}{6} [3 \times (-27.6) - (-58.6) - 2 \times 38.1] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.7 已知乙醇在 101.325 kPa 大气压下正常沸点温度(351 K)时的蒸发热为 $39.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试估算 1 mol 液态 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在该蒸发过程中的体积功 $w_{\text{体}}$ 和 ΔU 。

解: $w_{\text{体}} = -p\Delta V = -\Delta nRT$

$$= -1 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 351 \text{ K}$$

$$= -2.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

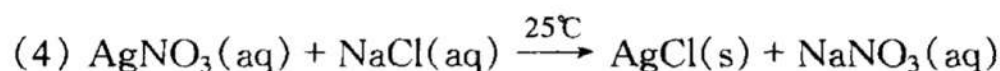
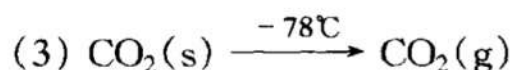
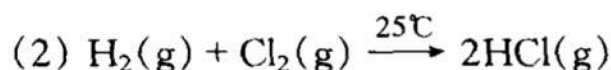
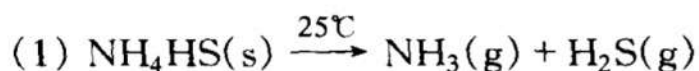
$$\Delta H_{\text{m}} = q_{p,\text{m}} = 39.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{\text{m}} = \Delta H_{\text{m}} - \sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) RT$$

$$= 39.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 36.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.8 在下列反应或过程中, q_V 与 q_p 有区别吗? 简单说明



解: 据 $q_p = q_V + \xi \sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) \cdot RT$

(1) $\xi \sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) > 0, q_p \neq q_V$

(2) $\xi \sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) = 0, q_p = q_V$

(3) $\xi \sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) > 0, q_p \neq q_V$

(4) $\xi \sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) = 0, q_p = q_V$

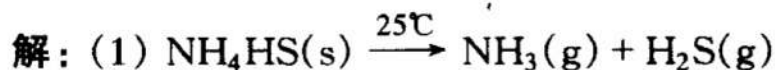
1.9 根据第 8 题中所列的各化学方程式和条件, 试计算发生下列变化时, 各自 ΔU 与 ΔH 之间的能量差值。

(1) 2.00 mol $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 的分解;

(2) 生成 1.00 mol $\text{HCl}(\text{g})$;

(3) 5.00 mol $\text{CO}_2(\text{s})$ (干冰)的升华;

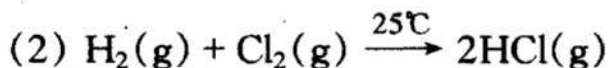
(4) 沉淀出 2.00 mol $\text{AgCl}(\text{s})$ 。



$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{m}} - \Delta H_{\text{m}} &= - \sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) RT \\ &= - 2 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= - 4.958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2.00 mol NH_4HS 分解过程两者的能量差为

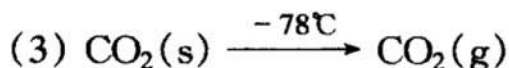
$$2.00 \text{ mol} \times (-4.958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -9.92 \text{ kJ}$$



因为 $\sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) = 0$

所以 $\Delta U_{\text{m}} - \Delta H_{\text{m}} = 0$

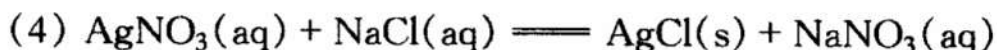
生成 1.00 mol $\text{HCl}(\text{g})$ 过程两者的能量差为 0。



$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{m}} - \Delta H_{\text{m}} &= - 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \\ &\quad (273.15 - 78) \text{ K} \\ &= - 1.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

5.00 mol $\text{CO}_2(\text{s})$ 的升华过程两者的能量差为

$$5.00 \text{ mol} \times (-1.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -8.10 \text{ kJ}$$

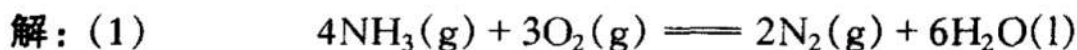
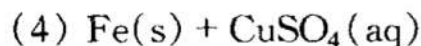
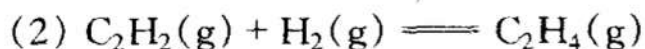
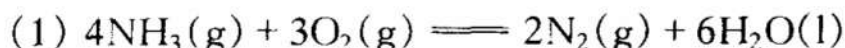


$$\sum_{\text{B}} \nu(\text{Bg}) = 0 \quad \Delta U_{\text{m}} - \Delta H_{\text{m}} = 0$$

沉淀出 2.00 mol $\text{AgCl}(\text{s})$ 过程两者的能量差为 0。

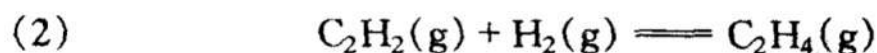
1.10 试查阅教材附表 3 的数据计算下列反应的 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$

(298.15 K)。



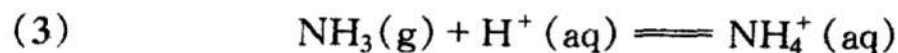
$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -46.11 \quad 0 \quad 0 \quad -285.83$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})^\text{①} &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= \{6 \times (-285.83) + 2 \times 0 - 3 \times 0 - 4 \times (-46.11)\} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -1530.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 226.73 \quad 0 \quad 52.26$$

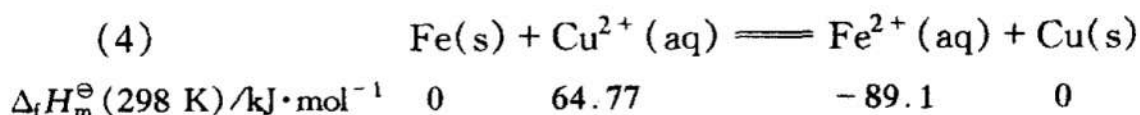
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= (52.26 - 226.73 - 0) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -174.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -46.11 \quad 0 \quad -132.43$$

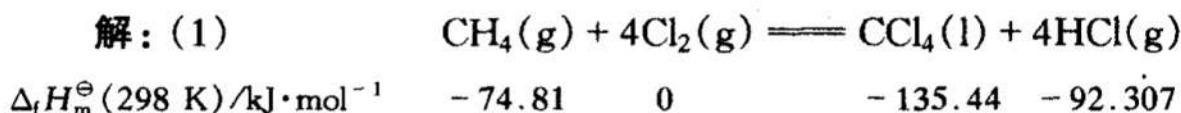
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= \{(-132.43) - 0 - (-46.11)\} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -86.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

① 为简化书写,节省版面,本书热力学函数旁注温度“298.15 K”一般均省略为“298 K”。例如 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 分别简化为 $\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K})$ 等。



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= \{(-89.1) + 0 - 0 - 64.77\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -153.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.11 计算下列反应的(1) $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$; (2) $\Delta_r U_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 和(3) 298.15 K 进行 1 mol 反应时的体积功 $w_{\text{体}}$ 。



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= [(-135.44) + 4 \times (-92.307) - 0 \times 4 - (-74.81)] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -429.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

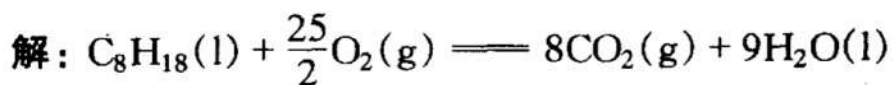
$$\begin{aligned} (2) \quad \Delta_r U_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - \sum_B \nu(Bg) RT \\ &= -429.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (4 - 5) \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= -427.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 反应在等温等压条件下进行:

$$\begin{aligned} w_{\text{体}} &= -\Delta n \cdot RT \\ &= -(4 - 4 - 1) \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= 2.479 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.12 近298.15 K 时在弹式热量计内使 1.0000 g 正辛烷 ($\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}$) 完全燃烧, 测得此反应热效应为 -47.79 kJ (对于 1.0000 g 液体 C_8H_{18} 而言)。试根据此实验值, 估算正辛烷

($\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}$)完全燃烧的(1) $q_{V,m}$; (2) $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。



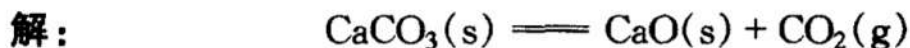
(1) 正辛烷的摩尔质量为 $114.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} q_{V,m} &= (-47.79) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \times 114.23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -5459 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(2) \quad q_{p,m} - q_{V,m} = \sum_B \nu(\text{Bg}) \cdot RT$$

$$\begin{aligned} q_{p,m} &= q_{V,m} + \sum_B \nu(\text{Bg}) \cdot RT \\ &= -5459 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + \left(8 - \frac{25}{2}\right) \times 8.314 \times 10^{-3} \\ &\quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= -5470 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= q_{p,m} = -5470 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.13 利用 CaCO_3 、 CaO 和 CO_2 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 的数据, 估算煅烧 1 000 kg 石灰石(以纯 CaCO_3 计)成为生石灰所需热量。又在理论上要消耗多少燃料煤(以标准煤的热值估算)?



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -1206.92 \quad -635.09 \quad -393.509$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= [(-635.09) + (-393.509) - (-1206.92)] \\ &\quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 178.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1000 kg 石灰石完全分解为生石灰所需热量为

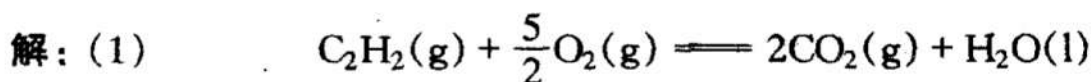
$$q = 178.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times 1000 \times 10^3 \text{ g}/100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 1.78 \times 10^6 \text{ kJ}$$

标准煤的热值为 $29.3 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 需耗燃料煤的质量:

$$\begin{aligned} m &= 1.78 \times 10^6 \text{ kJ} / (29.3 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}) \\ &= 60.8 \text{ kg} \end{aligned}$$

1.14 设反应物和生成物均处于标准状态, 试通过计算说明 298.15 K 时究竟是乙炔(C_2H_2)还是乙烯(C_2H_4)完全燃烧会放出更多热量; (1) 均以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示; (2) 均以 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 表示。



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 226.73 \quad 0 \quad -393.509 \quad -285.83$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K})$$

$$\begin{aligned} &= \{ 2 \times (-393.509) + (-285.83) - 0 \times \frac{5}{2} - \\ &\quad 226.73 \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= -1299.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 52.26 \quad 0 \quad -393.509 \quad -285.83$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \{ 2 \times (-285.83) + 2 \times (-393.509) - 2 \times \\ &\quad 0 - 52.26 \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= -1410.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 若均以 $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 表示, 对于 C_2H_2 而言, 则有

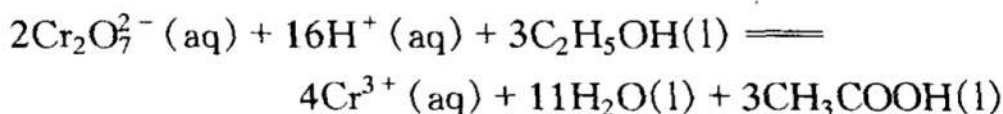
$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus(298 \text{ K}) &= -1299.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 26.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -49.91 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

对于 C_2H_4

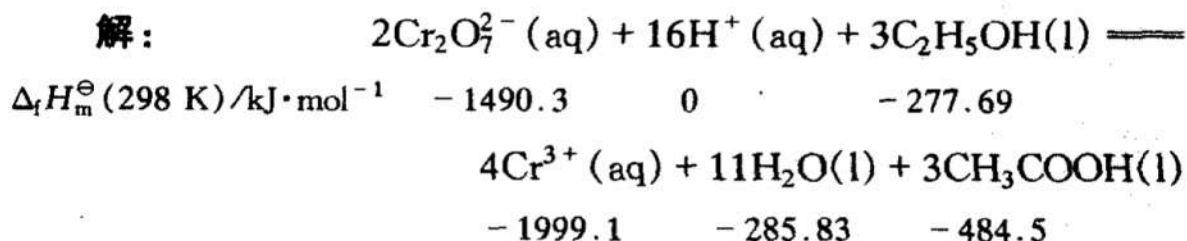
$$\begin{aligned}\Delta H^{\ominus}(298\text{ K}) &= -1410.94\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/28.05\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -50.30\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}\end{aligned}$$

通过计算可见, 298.15 K 时乙烯完全燃烧放出更多热量。

1.15 通过吸收气体中含有的少量乙醇可使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸性溶液变色(从橙红色变为绿色), 以检验汽车驾驶员是否酒后驾车(违反交通规则)。其化学反应可表示为



试利用标准摩尔生成焓数据求该反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{ K}) = ?$



$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^{\ominus}(298\text{ K}) \\ &= [4 \times (-1999.1) + 11 \times (-285.83) + 3 \times (-484.5) - 3 \times (-277.69) - 16 \times 0 - 2 \times (-1490.3)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -8780.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

*** 1.16** 试通过计算说明下列甲烷燃烧反应在 298.15 K 进行 1 mol 反应进度时, 在定压和定容条件燃烧热之差别。并说明差别之原因。



解:

$$\begin{aligned}q_{p,m} - q_{v,m} &= \sum_B \nu(Bg) \cdot RT \\ &= (1 - 1 - 2) \times 8.314 \times 10^{-3}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298.15\text{ K}\end{aligned}$$

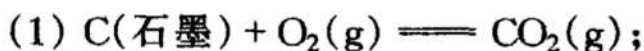
$$= -4.958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可见定压等温燃烧放热更多。因为此时系统体积减小(因反应后气体物质分子数减少了),环境对系统做功,这部分功以热的形式返回环境。

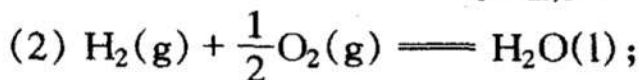
▲1.17 在298.15 K时碳、氢和甲烷标准摩尔燃烧焓分别为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-890.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,试推算出该温度下甲烷的标准摩尔生成焓的值。

[提示:找出甲烷的生成反应与碳(石墨)、氢(g)及甲烷(g)三个燃烧反应的关系,再利用盖斯定律的运算方法求算。注意,这种计算与反应的各个步骤在实际上能否发生无关,所需要的仅仅是各步骤在形式上是可能的。]

解:根据题意有



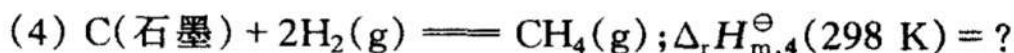
$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus(298 \text{ K}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus(298 \text{ K}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{m,3}^\ominus(298 \text{ K}) = -890.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



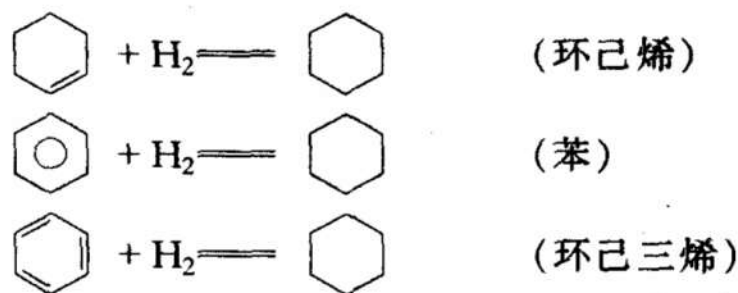
反应式(1) + 2 × (2) - (3)得反应式(4),故

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,4}^\ominus(298 \text{ K}) &= \Delta_r H_{m,1}^\ominus(298 \text{ K}) + 2 \times \Delta_r H_{m,2}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &\quad - \Delta_r H_{m,3}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= [-393.5 + 2 \times (-285.8) - (-890.4)] \\ &\quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -74.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \Delta_f H_{m,\text{CH}_4(\text{g})}^\ominus(298 \text{ K}) \end{aligned}$$

▲1.18 环己烯的氢化焓是 $-120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 苯的氢化焓是 $-208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算苯的离域焓。

[提示: 环己烯及苯的性质与氢化反应可参考大学有机化学教材, 也可根据分子式进行推演——苯有三个定域双键为基础计算苯的氢化焓, 这个数值与观察值 ($-208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 之间的差别就是离域焓。共轭双键的离域作用带来了苯的热化学稳定性。]

解: 氢化焓可表示为下列反应的焓变:



若把环己烯的氢化焓作为每个双键的氢化焓, 则假设的分子“环己三烯”的氢化焓为 $3 \times (-120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。而苯的氢化焓为 $-208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明苯比“环己三烯”稳定。这种稳定来自苯的离域作用或离域焓。故苯的离域焓:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= 3 \times (-120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-208) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

二、解题指导

1.1 是非题

(2) 注意 定压摩尔反应热与反应进度有关, 而反应进度与反应方程式的写法即反应式中化学计量数的选配有关。即第一个反应是生成 1 mol 液态水的热效应, 第二个反应生成两倍水量应有两倍热量。

(3) 注意 热力学中的做功 w 与吸热 q 都是指系统与环境

之间,通过界面所传递的那部分能量。在界面以内,系统的各部分之间所进行的能量传递不计入 w 和 q 之中。

引论 “煤炭中包含着许多热量”这句话是不准确的。应表达为“煤炭在燃烧时会放出许多热量”,或者说“煤炭中储藏着许多能量”。又例如,不能说“温度总是自发地从高温物体向低温物体传递”。因为温度是系统的状态函数,不能在系统之间“传递”,只能在系统内“升高”或“降低”。所以应改为“热量总是自发地从高温物体向低温物体传递”。

(4) **注意** 只对定压过程是对的。

1.2 选择题

(2) **注意** 通常可利用弹式热量计精确测得(定容)反应热 q_v 。

(4) **简析** 这是利用热化学定律求反应焓变的经典题。重要的是会将化学反应式像普通代数方程那样进行加减运算。

* (7) **思路** 这是个生活实际问题。气球是否爆炸决定于氢气球壁对内外压力差的承受力。随着气球垂直上升,大气压力和气温均逐渐有所下降(参阅教材 2.4.1 节)。气温影响气球内压,大气压力即为气球的外压。

(8) **注意** (d) 只有定压过程才是正确的。

1.5 引论 糖类(碳水化合物)和脂类、蛋白质是人类生命活动的主要能源物质。这些物质主要在线粒体中进行生物氧化,为机体提供可利用的能量,形成三磷酸腺苷(ATP)。健康人从食物中摄取和消耗的热能应保持相对平衡状态。

1.6 简析 这是运用热化学定律求未知反应热的典型题[参阅 1.2(4)题]。四个反应组成一个循环,若将前三个反应式看成是独立的,则第四个反应式必不是独立的,可由前三个反应式经代数运算而得。

1.7 注意 正常沸点是指外压等于 101.325 kPa(即 1 atm)时的液体沸腾温度。此外压并未因标准压力 p^\ominus 数值的改变而改

变(国家标准GB3100~3102—82 规定 $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$, 相当于 1 atm ; GB3100~3102—93 规定 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$)。乙醇的蒸发过程是个等温定压相变过程(可看作为敞开系统):



过程发生后气态物质化学计量数的变化 $\sum_B \nu(\text{Bg}) = 1 - 0 = 1$ 。故根据式(1.17)^①, $\Delta_r H_m^\ominus \neq \Delta_r U_m^\ominus$, 前者比后者大 RT 值。

引论 问某一产生气体的放热反应, 在密闭容器中进行和在敞开容器中进行放热是否一样多? [答案是不一样多。密封容器中进行的等容过程放热更多些。因为在敞开容器中进行的过程中, 系统对环境作的膨胀功 $w_{\text{体}} = \sum_B \nu(\text{Bg}) \cdot RT$, 在等容过程中则以热的形式传递给环境。]

1.10 简析 这是利用标准热力学数值 $\Delta_f H_m^\ominus$ 求反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的经典题。查 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据时要注意物质的状态, 应用式(1.19)计算时勿忘 ν_B (数值及正负), 对于水溶液中的反应可抓住其实质——离子反应进行计算。例如, $\text{NH}_3(\text{g})$ 和稀盐酸的反应实质是 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq})$ 。

1.11 简析 这是热力学第一定律应用于气体反应的典型题目。通常条件下(若无特别注明即可看成是恒温定压不做非体积功条件下)的化学反应经常遇到系统体积的变化, 系统体积膨胀时对环境作膨胀功, 被压缩时做压缩功(膨胀功和压缩功都称为体积功), 前者系统做功 $w_{\text{体}}$ 取负值, 后者系统得功 $w_{\text{体}}$ 取正值。对于反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 的气相化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 所做的体积功 $w_{\text{体}} = - \sum_B \nu(\text{Bg}) \cdot RT$ 。

在化学热力学范围内, 体积功实际上一般都不加以利用(蒸汽

① 为方便查阅, 本书中有关公式均采用教材(《普通化学》第五版)中的序号。

机、内燃机等除外),因而也常被忽视。例如水在敞口容器中蒸发为气体时,实际上是对环境做了膨胀功,但往往被忽视。

1.12 引论 某物质的标准摩尔燃烧焓,是该物质在氧气中完全燃烧时的标准摩尔反应焓,符号用 $\Delta_c H_m^\ominus$,下标“c”表示燃烧,常用单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。燃烧焓(也称燃烧热)是物质的特性。有机物的燃烧焓是重要热化学数据,可从化学手册中查到。其值可利用弹式热量计精确测得。完全燃烧产物规定为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 等(见教材第13页脚注)。

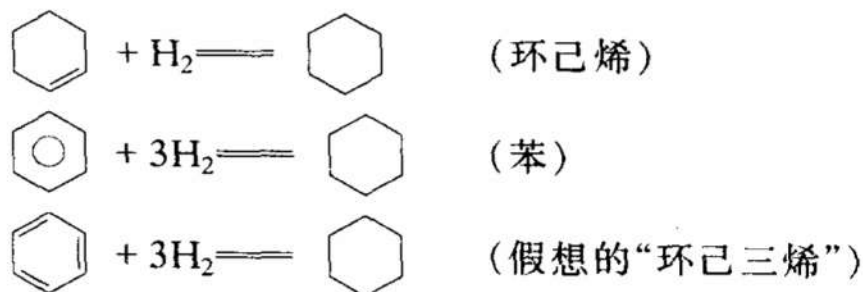
1.13 引论 应用性是化学的重要特征。质优石灰石含 CaCO_3 都超过 96%。

*** 1.16 思路** 定压和定容燃烧热之差,根据式(1.17 c)为

$$\begin{aligned} q_{p,m} - q_{V,m} &= \sum_B \nu(\text{Bg}) \cdot RT \\ &= (-2) \times 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= -4958 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

计算表明定压等温燃烧放热更多。原因是此时系统体积减小(因反应后气体物质分子数减少了),环境对系统做功,这部分功以热的形式回到环境(见 1.7 题的引论)。

▲ 1.18 思路 三种分子的氢化焓可分别表示为下列反应的焓变:



若把环己烯的氢化焓作为每个双键的氢化焓,则假想的分子“环己三烯”的氢化焓为 $3 \times (-120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 。而苯的氢化焓为 $-208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明苯比“环己三烯”稳定。这种稳定来自苯的离域作

用或离域焓。所以苯的离域焓

$$\Delta H_m = [(-360) - (-208)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第2章 化学反应的基本原理 与大气污染

一、习题与习题解答

2.1 是非题(对的在括号内填“+”号,错的填“-”号)

- (1) $\Delta_r S$ 为正值的反应均是自发反应。 ()
- (2) 某一给定反应达到平衡后,若平衡温度条件不变,分离除去某生成物,待达到新的平衡后,则各反应物和生成物的分压或浓度分别保持原有定值。 ()
- (3) 对反应系统 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = 131.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于化学方程式两边物质的化学计量数的总和相等,所以增加总压力对平衡无影响。 ()
- (4) 上述反应达到平衡后,若升高温度,则正反应速率 $v(\text{正})$ 增加,逆反应速率 $v(\text{逆})$ 减小,结果平衡向右移动。 ()
- (5) 反应的级数取决于反应方程式中反应物的化学计量数。 ()
- (6) 催化剂能改变反应历程,降低反应的活化能,但不能改变反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。 ()
- ▲(7) 在常温常压下,空气中的 N_2 和 O_2 能长期存在而不化合生成 NO 。且热力学计算表明 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) \gg 0$,则 N_2 与 O_2 混合气必定也是动力学稳定系统。 ()
- ▲(8) 已知 CCl_4 不会与 H_2O 反应,但 $CCl_4(l) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons$

$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{HCl}(\text{aq})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -379.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则必定是热力学不稳定而动力学稳定的系统。 ()

解: (1) -; (2) -; (3) -; (4) -;
(5) -; (6) +; (7) +; (8) +。

2.2 选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)

(1) 真实气体行为接近理想气体性质的外部条件是 ()

(a) 低温高压 (b) 高温低压 (c) 低温低压 (d) 高温高压

(2) 某温度时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 4 \times 10^{-2}$, 则反应 $\text{HBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 K^\ominus 等于 ()

(a) $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$ (b) $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$ (c) 4×10^{-2}

(3) 升高温度可以增加反应速率, 最主要是因为 ()

(a) 增加了分子总数
(b) 增加了活化分子的百分数
(c) 降低了反应的活化能
(d) 促使平衡向吸热方向移动

(4) 已知汽车尾气无害化反应 $\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \ll 0$, 要有利于取得有毒气体 NO 和 CO 的最大转化率, 可采取的措施是 ()

(a) 低温低压 (b) 高温高压
(c) 低温高压 (d) 高温低压

* (5) 温度升高而一定增大的量是 ()

(a) $\Delta_r G_m^\ominus$ (b) 吸热反应的平衡常数 K^\ominus
(c) 液体的饱和蒸气压 (d) 反应的速率常数 k

(6) 一个化学反应达到平衡时, 下列说法中正确的是 ()

(a) 各物质的浓度或分压不随时间而变化

(b) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$

(c) 正、逆反应的速率常数相等

(d) 如果寻找到该反应的高效催化剂,可提高其平衡转化率

解: (1) b; (2) b; (3) b; (4) c; (5) b,c; (6) a。

2.3 填空题

(1) 对于反应: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$;

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若升高温度(约升高 100 K),则下列各项将如何变化(填写:不变,基本不变,增大或减小。)

$$\Delta_r H_m^\ominus \text{ _____, } \Delta_r S_m^\ominus \text{ _____,}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus \text{ _____, } K^\ominus \text{ _____,}$$

$$v(\text{正}) \text{ _____, } v(\text{逆}) \text{ _____。}$$

(2) 对于下列反应: $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$;

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = 172.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若增加总压力或升高温度或加入催化剂,则反应速率常数 $k(\text{正})$ 、 $k(\text{逆})$ 和反应速率 $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 以及标准平衡常数 K^\ominus 、平衡移动的方向等将如何? 分别填入下表中。

	$k(\text{正})$	$k(\text{逆})$	$v(\text{正})$	$v(\text{逆})$	K^\ominus	平衡移动方向
增加总压力						
升高温度						
加催化剂						

(3) 造成平流层中臭氧层破坏的主要物质有 _____; 主要的温室气体有 _____; 形成酸雨的大气污染物主要是 _____ 和 _____。

解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus$ 基本不变; $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本不变; $\Delta_r G_m^\ominus$ 增大; K^\ominus 减

小; $v(\text{正})$ 增大; $v(\text{逆})$ 增大。

(2)

	$k(\text{正})$	$k(\text{逆})$	$v(\text{正})$	$v(\text{逆})$	K^\ominus	平衡移动方向
增加总压力	不变	不变	增大	增大	不变	向左
升高温度	增大	增大	增大	增大	增大	向右
加催化剂	增大	增大	增大	增大	不变	不变

(3) CFC、哈龙、 N_2O 、 NO 、 CCl_4 和 CH_4 等; CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、CFC、 O_3 等; SO_2 、 NO_x

2.4 不用查表, 将下列物质按其标准熵 $S_m^\ominus(298\text{ K})$ 值由大到小的顺序排列, 并简单说明理由。

- (a) $\text{K}(\text{s})$ (b) $\text{Na}(\text{s})$ (c) $\text{Br}_2(\text{l})$ (d) $\text{Br}_2(\text{g})$
(e) $\text{KCl}(\text{s})$

解: $S_m^\ominus(298\text{ K})$ 值由大到小的顺序为

- (d) $\text{Br}_2(\text{g})$ (c) $\text{Br}_2(\text{l})$ (e) $\text{KCl}(\text{s})$ (a) $\text{K}(\text{s})$ (b) $\text{Na}(\text{s})$

说明(1)同一物质(Br_2)气态时的熵大于液态时的;

(2)一般(相对分子质量相近时)液体的熵大于固体物质的熵;

(3)一般说来, 当温度和聚集状态相同时, 分子或晶体结构较复杂(内部微观粒子较多)的物质的熵大于分子或晶体结构较简单(内部微观粒子较少)的物质的熵。 $\text{K}(\text{s})$ 和 $\text{Na}(\text{s})$ 的原子结构属同一族, K 的结构较 Na 的复杂。

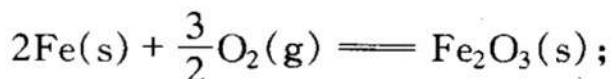
2.5 定性判断下列反应或过程中熵变的数值是正值还是负值。

- (1) 溶解少量食盐于水中;
(2) 活性炭表面吸附氧气;

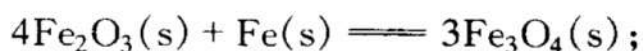
(3) 碳与氧气反应生成一氧化碳。

解：(1) 熵变为正值；(2) 熵变为负值；(3) 熵变为正值。

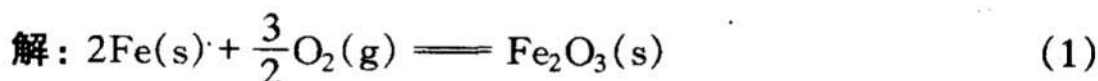
* 2.6 利用下列两个反应及其 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K})$ 值, 计算 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ 在 298 K 时的标准生成吉布斯函数。



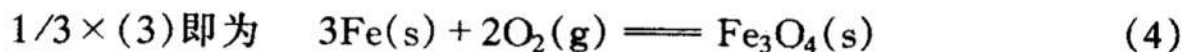
$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) = -742.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) = -77.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



4 × (1) + (2) 可得



故 $\Delta_f G_{m,\text{Fe}_3\text{O}_4}^\ominus(298\text{ K}) = \Delta_r G_{m,4}^\ominus(298\text{ K})$

$$= \frac{1}{3} \{ \Delta_r G_{m,1}^\ominus(298\text{ K}) \times 4 + \Delta_r G_{m,2}^\ominus(298\text{ K}) \}$$

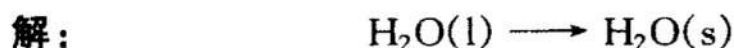
$$= \frac{1}{3} \times \{ (-742.2) \times 4 + (-77.7) \} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -1015.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2.7 通过热力学计算说明下列水结冰过程:



在 298 K 的标准态时能否自发进行。已知冰在 298 K 时的标准摩尔生成吉布斯函数为 $-236.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

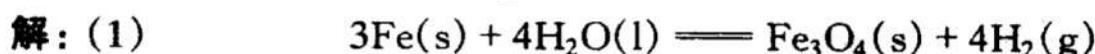
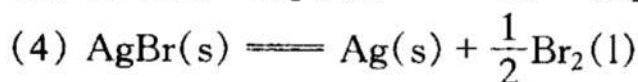
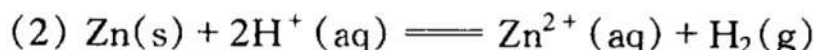


$$\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -237.129 \quad -236.7$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= \{(-236.7) - (-237.129)\} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

故在 298 K 的标准状态时, 水结冰的过程不能自发进行。

2.8 试用教材附录 3 中的标准热力学数据, 计算下列反应的 $\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})$

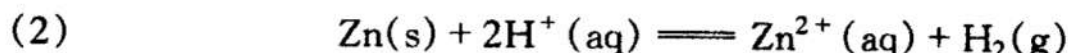


$$S_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad 27.28 \quad 69.91 \quad 146.4 \quad 130.684$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 0 \quad -237.129 \quad -1015.4 \quad 0$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= (146.4 + 4 \times 130.684 - 4 \times 69.91 - 3 \times 27.28) \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 307.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= \{(-1015.4) + 0 - 4 \times (-237.129) - 3 \times 0\} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -66.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$S_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad 41.63 \quad 0 \quad -112.1 \quad 130.684$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 0 \quad 0 \quad -147.06 \quad 0$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298\text{ K}) \\ &= \{(-112.1) + 130.684 - 41.63 - 2 \times 0\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -23.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298\text{ K}) \\ &= \{(-147.06) + 0 - 2 \times 0 - 0\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -147.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$

$S_m^\ominus(298\text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	39.75	69.91	-53.1	-10.75
$\Delta_f G_m^\ominus(298\text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-604.03	-237.129	-553.58	-157.244

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) &= \{2 \times (-10.75) + (-53.1) - 39.75 - 69.91\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -184.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) &= \{(-553.58) + 2 \times (-157.244) - (-604.03) - (-237.129)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -26.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(4) $\text{AgBr(s)} \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l})$

$S_m^\ominus(298\text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	170.1	42.55	152.231
$\Delta_f G_m^\ominus(298\text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-96.90	0	0

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) &= \left(42.55 + \frac{1}{2} \times 152.231 - 170.1\right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -51.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) &= \left\{0 + \frac{1}{2} \times 0 - (-96.90)\right\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 96.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2.9 用锡石(SnO_2)制取金属锡,有建议可用下列几种方法:

- (1) 单独加热矿石,使之分解;
- (2) 用碳(以石墨计)还原矿石(加热产生 CO_2);
- (3) 用 $\text{H}_2(\text{g})$ 还原矿石(加热产生水蒸气)。

今希望加热温度尽可能低一些。试利用标准热力学数据通过计算,说明采用何种方法为宜。

解:(1) 单独加热矿石 SnO_2 使之分解的温度条件估算:

	$\text{SnO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$		
$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-580.7	0	0
$S_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	52.3	51.55	205.138

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= \{0 + 0 - (-580.7)\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 580.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= (51.55 + 205.138 - 52.3) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 204.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

依据 $\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) < 0$

$$T > 580.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} / 204.4 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 2841 \text{ K}$$

(2) 用碳还原矿石的温度估算:

	$\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$			
$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-580.7	0	0	-393.509
$S_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	52.3	5.740	51.55	213.74

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \{0 + (-393.509) - 0 - (-580.7)\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 187.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = \{(51.55 + 213.74) - (52.3 + 5.740)\} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 207.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T > 187.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 207.3 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 903.0 \text{ K}$$

(3) 用 H_2 还原矿石的温度估算:



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -580.7 \quad 0 \quad 0 \quad -241.818$$

$$S_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 52.3 \quad 130.684 \quad 51.55 \quad 188.825$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \{(-241.818) \times 2 - (-580.7)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 97.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \{51.55 + 2 \times 188.825 - (52.3 + 2 \times 130.684)\} \\ &\quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 115.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

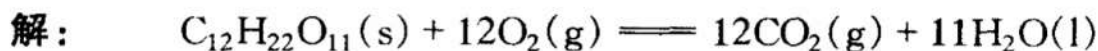
$$T > 97.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 115.5 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 841 \text{ K}$$

依据计算, 用 H_2 还原可使分解温度最低。

2.10 糖在新陈代谢过程中所发生的总反应可用下式表示:



若在人体内实际上只有 30% 上述总反应的标准吉布斯函数变可转变成为功(非体积功), 则一食匙(3.8 g)糖在体温 37°C 时进行新陈代谢, 可以做多少功?



$$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad -2225.5 \quad 0 \quad -393.509 \quad -285.83$$

$$\frac{S_m^\ominus(298 \text{ K})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \quad 360.2 \quad 205.138 \quad 213.74 \quad 69.91$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= \{12 \times (-393.509) + 11 \times (-285.83) - 12 \times 0 - \\ &\quad (-2225.5)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= -5640.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= (12 \times 213.74 + 11 \times 69.91 - 360.2 - 12 \times \\ &\quad 205.138) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 512.03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(310 \text{ K}) &= -5640.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (273 + 37) \text{ K} \times \\ &\quad 512.03 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -5799.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

转变为功(非体积功) w'

$$\begin{aligned}w' &= \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} \times \Delta_r G_m^\ominus(310 \text{ K}) \times 30\% \\ &= \frac{3.8 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times (-5799.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 30\% \\ &= -19.3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

2.11 计算利用水煤气制取合成天然气的下列反应在 523 K 时(近似)的 K^\ominus 值。



解: 反应中温度 $T > 373 \text{ K}$, H_2O 为气体。可利用公式 $\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$, 代入化学热力学数据, 先求出反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(523 \text{ K})$ 。



$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110.525	0	-74.81	-241.818
$S_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	197.674	130.684	186.264	188.825

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})$$

$$\begin{aligned}
&= \{-74.81 + (-241.818) - (-110.525)\} \\
&\quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -206.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\
&= (186.264 + 188.825 - 197.674 - 3 \times 130.684) \\
&\quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
&= -214.637 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
\Delta_r G_m^\ominus(523 \text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - 523 \text{ K} \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) \\
&\approx \left\{ -206.10 - 523 \times \frac{(-214.637)}{1000} \right\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -93.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
\ln K^\ominus &= \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \approx \frac{-(-93.84) \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 523 \text{ K}} = 21.6 \\
K^\ominus &= 2.36 \times 10^9
\end{aligned}$$

2.12 某温度时 8.0 mol SO_2 和 4.0 mol O_2 在密闭容器中进行反应生成 SO_3 气体,测得起始时和平衡时(温度不变)系统的总压力分别为 300 kPa 和 220 kPa。试利用上述实验数据求该温度时反应: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数和 SO_2 的转化率。

解: 设平衡时 SO_3 的物质的量为 x mol

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		
起始时物质的量/mol	8.0	4.0	0
平衡时物质的量/mol	$8.0 - x$	$4.0 - \frac{x}{2}$	x

在恒温恒容条件下,系统总压与系统的总物质的量成正比。故

$$300 \text{ kPa} : 220 \text{ kPa} = (8.0 + 4.0 + 0) : \left(8.0 - x + 4.0 - \frac{x}{2} + x \right)$$

$$x = 6.4$$

$$\text{SO}_2 \text{ 的转化率} = \frac{x}{8.0} = \frac{6.4}{8.0} = 80\%$$

平衡时各物质的摩尔分数为

$$\begin{aligned} x^{\text{eq}}(\text{SO}_2) &= (8.0 - 6.4) \text{ mol} / \left(8.0 - 6.4 + 4.0 - \frac{6.4}{2} + 6.4 \right) \text{ mol} \\ &= 1.6 / 8.8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x^{\text{eq}}(\text{O}_2) &= \left(4.0 - \frac{6.4}{2} \right) \text{ mol} / \left(8.0 - 6.4 + 4.0 - \frac{6.4}{2} + 6.4 \right) \text{ mol} \\ &= 0.8 / 8.8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x^{\text{eq}}(\text{SO}_3) &= 6.4 \text{ mol} / \left(8.0 - 6.4 + 4.0 - \frac{6.4}{2} + 6.4 \right) \text{ mol} \\ &= 6.4 / 8.8 \end{aligned}$$

根据分压定律,各气体平衡时的分压分别为

$$p^{\text{eq}}(\text{SO}_2) = 1.6 / 8.8 \times 220 \text{ kPa} = 40 \text{ kPa}$$

$$p^{\text{eq}}(\text{O}_2) = 0.8 / 8.8 \times 220 \text{ kPa} = 20 \text{ kPa}$$

$$p^{\text{eq}}(\text{SO}_3) = 6.4 / 8.8 \times 220 \text{ kPa} = 160 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} K^{\ominus} &= \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_3)/p^{\ominus}\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{SO}_2)/p^{\ominus}\}^2 \{p^{\text{eq}}(\text{O}_2)/p^{\ominus}\}} \\ &= \frac{(160/100)^2}{(40/100)^2 \cdot (20/100)} = 80 \end{aligned}$$

2.13 已知下列反应:



在 740 K 时的 $K^{\ominus} = 0.36$ 。若在该温度下,在密闭容器中将 1.0 mol Ag_2S 还原为银,试计算最少需用 H_2 的物质的量。

解: 设最少需用 H_2 的物质的量 x mol

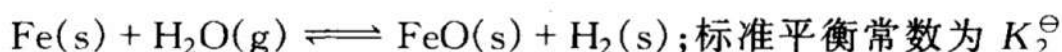
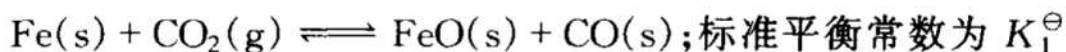
	$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$			
起始时物质的量/mol	(1.0)	x	(0)	0
反应中物质的量的变化/mol	-1.0	-1.0	+2.0	+1.0
平衡时物质的量/mol	(0)	$x - 1.0$	(2.0)	1.0

因在定温定压下,气体的分压之比为其物质的量之比。故

$$K^\ominus = \frac{p^{\text{eq}}(\text{H}_2\text{S})/p^\ominus}{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p^\ominus} = \frac{1.0 \text{ mol}}{(x - 1.0) \text{ mol}} = 0.36$$

$$x = 3.8$$

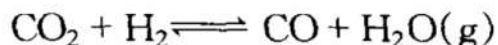
* 2.14 已知下列反应:



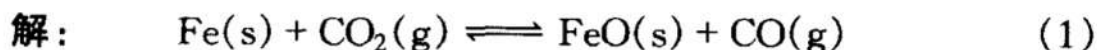
在不同温度时反应的标准平衡常数值如下:

T/K	K_1^\ominus	K_2^\ominus
973	1.47	2.38
1073	1.81	2.00
1173	2.15	1.67
1273	2.48	1.49

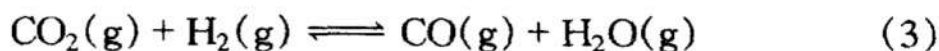
试计算在上述各温度时反应:



的标准平衡常数 K^\ominus , 并说明此反应是放热还是吸热的。



(1) - (2) 得



根据多重平衡规则,有

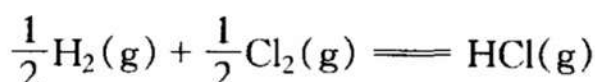
$$K_3^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$$

各不同温度下反应的标准平衡常数值如下：

T/K	K_1^\ominus	K_2^\ominus	$K_3^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$
973	1.47	2.38	0.618
1073	1.81	2.00	0.905
1173	2.15	1.67	1.29
1273	2.48	1.49	1.66

从计算结果可知,当温度升高时, K_3^\ominus 值增大,故反应(3)是吸热反应。

2.15 已知反应：



在 298 K 时的 $K_1^\ominus = 4.9 \times 10^{16}$, $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求在 500 K 时的 K_2^\ominus 值(近似计算,不查 $S_m^\ominus(298 \text{ K})$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K})$ 数据)。

解：根据范特霍夫等压方程式(2.28b)得

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \\ \ln \frac{K_2^\ominus}{4.9 \times 10^{16}} &\approx \frac{-92.31 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{500 \text{ K} - 298.15 \text{ K}}{500 \text{ K} \times 298.15 \text{ K}} \right) \\ &= -22.5 \\ K_2^\ominus &= 1.4 \times 10^{10} \end{aligned}$$

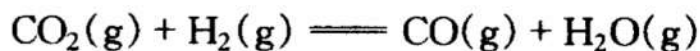
2.16 利用标准热力函数估算反应：



在 873 K 时的标准摩尔吉布斯函数变和标准平衡常数。若此时系

统中各组分气体的分压为 $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = 127 \text{ kPa}$, $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2\text{O}) = 76 \text{ kPa}$, 计算此条件下反应的摩尔吉布斯函数变, 并判断反应进行的方向。

解:



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -393.509 \quad 0 \quad -110.525 \quad -241.818$$

$$S_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 213.74 \quad 130.684 \quad 197.674 \quad 188.825$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= \{(-110.525) + (-241.818) - 0 - (-393.509)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 41.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= (197.674 + 188.825 - 130.684 - 213.74) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 42.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= 41.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 873 \text{ K} \times 42.08 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 4.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K^\ominus(873 \text{ K}) &= -\Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) / RT \\ &= -\frac{4.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 873 \text{ K}} \\ &= -0.610 \end{aligned}$$

$$K^\ominus(873 \text{ K}) = 0.54$$

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B (p_B / p^\ominus)^{\nu_B}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(873 \text{ K}) &= 4.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \\ &\quad 873 \text{ K} \times \ln \frac{(76 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa})^2}{(127 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa})^2} \end{aligned}$$

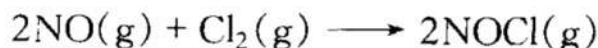
$$= -3.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m(873 \text{ K}) < 0$, 故此条件反应向正方向进行。

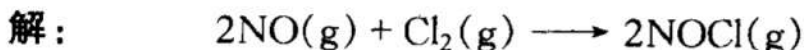
2.17 对于一个在标准态下是吸热、熵减的化学反应, 当温度升高时, 根据吕·查德里原理判断, 反应将向吸热的正方向移动; 而根据公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 判断, $\Delta_r G_m^\ominus$ 将变得更正(正值更大), 即反应更不利于向正方向进行。在这两种矛盾的判断中, 哪一种是正确的? 简要说明原因。[提示: 可参阅教材 406 页、参考文献[9]上册 417 页]

解: 前一种判断是正确的。当温度改变时, 应用 K^\ominus 来判断平衡移动的方向。从教材第 2 章式(2.28)可知, K^\ominus 随 T 的变化率只与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 有关。当 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 即吸热反应, T 升高, K^\ominus 变大, 反应将向正方向(即吸热方向)移动。

2.18 研究指出下列反应在一定温度范围内为元反应:



- (1) 写出该反应的速率方程。
- (2) 该反应的级数是多少?
- (3) 其他条件不变, 如果将容器的体积增加到原来的 2 倍, 反应速率如何变化?
- (4) 如果容器体积不变而将 NO 的浓度增加到原来的 3 倍, 反应速率又将怎样变化?



(1) 由于上述反应为元反应, 据质量作用定律有:

$$v = k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot \{c(\text{Cl}_2)\}$$

- (2) 反应的总级数 $n = 2 + 1 = 3$
- (3) 其他条件不变, 容器的体积增加到原来的 2 倍时, 反应物的浓度则降低为原来的 $1/2$ 。

$$v' = k \left\{ \frac{1}{2} c(\text{NO}) \right\}^2 \cdot \left\{ \frac{1}{2} c(\text{Cl}_2) \right\} \\ = \frac{1}{8} k \{ c(\text{NO}) \}^2 \cdot \{ c(\text{Cl}_2) \} = \frac{1}{8} v$$

即反应速率为原来的 $1/8$ 。

(4) 若 NO 的浓度增加为原来的 3 倍时, 则

$$v'' = k \{ 3c(\text{NO}) \}^2 \cdot \{ c(\text{Cl}_2) \} \\ = 9k \{ c(\text{NO}) \}^2 \cdot \{ c(\text{Cl}_2) \} = 9v$$

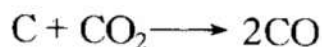
即反应速率增加为原来的 9 倍。

2.19 已知某药物是按一级反应分解的, 在 25°C 分解反应速率常数 $k = 2.09 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 。该药物的起始浓度为 $94 \text{ 单位}/\text{cm}^3$, 若其浓度下降至 $45 \text{ 单位}/\text{cm}^3$, 就无临床价值, 不能继续使用。问该药物的有效期应当定为多长?

解: 根据式(2.33a) $\ln \frac{c_0}{c} = kt$ 得

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{2.09 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}} \ln \frac{94 \text{ 单位}/\text{cm}^3}{45 \text{ 单位}/\text{cm}^3} = 3.52 \times 10^4 \text{ h} \approx 4 \text{ a}$$

2.20 根据实验结果, 在高温时焦炭中碳与二氧化碳的反应:



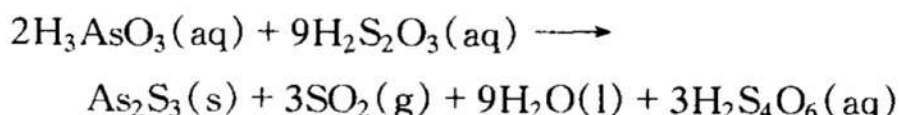
其活化能为 $167.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算自 900 K 升高到 1000 K 时, 反应速率的变化。

$$\begin{aligned} \text{解: } \ln \{ v(T_2)/v(T_1) \} &= \ln \{ k(T_2)/k(T_1) \} \\ &= E_a(T_2 - T_1)/RT_1 T_2 \\ &= 167.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1000 - 900) \text{ K} / 8.314 \times \\ &\quad 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 900 \text{ K} \times 1000 \text{ K} \\ &= 2.24 \end{aligned}$$

$$v(T_2) = 9.4 v(T_1)$$

即 1000 K 时的反应速率增加到 900 K 时的 9.4 倍。

2.21 将含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_3AsO_3 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的溶液与过量的稀硫酸溶液混合均匀,产生下列反应:



今由实验测得在 17°C 时,从混合开始至溶液刚出现黄色的 As_2S_3 沉淀共需时 1515 s;若将上述溶液温度升高 10°C ,重复上述实验,测得需时 500 s,试求该反应的活化能 E_a 值。(提示:实验中,反应速率常用某物质一定浓度改变所需的时间来表示。)

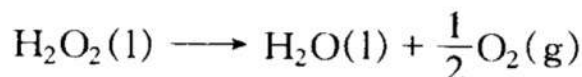
解: 该反应 17°C (290 K) 时所需时间 $t_1 = 1515 \text{ s}$, 27°C (300 K) 时所需时间 $t_2 = 500 \text{ s}$ 。因反应速率与反应所需时间成反比,故可得

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \ln \frac{t_2}{t_1} = \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{500 \text{ s}}{1515 \text{ s}} = \frac{E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{290 \text{ K} - 300 \text{ K}}{290 \text{ K} \times 300 \text{ K}} \right) = -1.11$$

$$E_a = 8.02 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 80.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.22 在没有催化剂存在时, H_2O_2 的分解反应:



的活化能为 $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当有铁催化剂存在时,该反应的活化能就降低到 $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算在 298 K 时此两种反应速率的比值。

解: 设无催化剂存在时,该反应的活化能为 $E_{a,1} = 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应速率为 v_1 ;使用铁催化剂时反应的活化能为 $E_{a,2} = 54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应速率为 v_2 。依据阿仑尼乌斯公式: $\ln k/A = -E_a/RT$

在相同温度和其他条件下,有

$$\begin{aligned}\ln(v_2/v_1) &= \ln(k_2/k_1) = (E_{a,1} - E_{a,2})/RT \\ &= \frac{(75 - 54) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \\ &= 8.5\end{aligned}$$

故两反应速率的比值为: $v_2/v_1 = 4.8 \times 10^3$ 。

2.23 对于制取水煤气的下列平衡系统: $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$; $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 。问:

(1) 欲使平衡向右移动,可采取哪些措施?

(2) 欲使正反应进行得较快且较完全(平衡向右移动)的适宜条件如何? 这些措施对 K^\ominus 及 $k(\text{正})$ 、 $k(\text{逆})$ 的影响各如何?

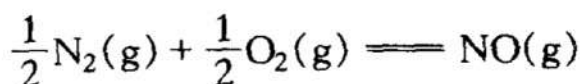
解: 根据吕·查德里原理

(1) 欲使平衡向右移动,可采取以下措施:增加 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的分压(或浓度);减少 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ 的分压(或浓度);减少系统总压力;增加温度。

(2) 使(正)反应进行得较快且较完全的条件有:增加温度,这使得 K^\ominus 及 $k(\text{正})$ 、 $k(\text{逆})$ 均增大。因为 $\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$, 当 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 时,温度升高, K^\ominus 增大。 $k = A e^{-E_a/RT}$, 当温度升高时, $k(\text{正})$ 、 $k(\text{逆})$ 均增大。增加 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的分压(或浓度),此时 K^\ominus 及 $k(\text{正})$ 、 $k(\text{逆})$ 均不变。因为 K^\ominus 、 $k(\text{正})$ 、 $k(\text{逆})$ 均与反应物的浓度无关。

2.24 设汽车内燃机内温度因燃料燃烧反应达到 1300°C , 试利用标准热力学函数估算此温度时反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NO(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 的数值,并联系反应速率简单说明在大气污染中的影响。

解:



$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	90.25
$S_m^\ominus(298\text{ K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	191.50	205.138	210.761

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298\text{ K}) \\ &= \left(90.25 - \frac{1}{2} \times 0 - \frac{1}{2} \times 0 \right) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 90.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298\text{ K}) \\ &= \left(210.761 - \frac{1}{2} \times 205.138 - \frac{1}{2} \times 191.50 \right) \\ &\quad \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 12.44 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(1573\text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) \\ &= 90.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 1573\text{ K} \times 12.44 \times \\ &\quad 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 70.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus(1573\text{ K}) &= -\Delta_r G_m^\ominus(1573\text{ K})/RT \\ &= -\frac{70.68 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 1573\text{ K}} \\ &= -5.40\end{aligned}$$

$$K^\ominus(1573\text{ K}) = 4.5 \times 10^{-3}$$

常温下,该反应实际上不能发生。但在如内燃机室内温度下,则有可检出量的 NO 生成,且在这样的高温下,反应速率较大,故可造成大气污染。

二、解题指导

2.1 是非题

(1) 注意 只对孤立系统是正确的。

(2) 注意 任一种物质的分压或浓度都会发生变化(分离出产物使平衡向生成更多产物的方向移动),但对某一化学计量方程式,各产物与反应物以其化学计量数为指数的分压或浓度之乘积的比值(即 K_p 或 K_c),保持定值。

(3) 注意 只需考虑气态物质。

(4) 思路 这是动力学与热力学的综合题。从动力学考虑,无论是吸热或放热反应,温度升高,一般都会使反应速率增大(当然,吸热反应的速率会增大得更多些);从热力学考虑,平衡移动的方向取决于 $\Delta_r H$ 的正、负,对于 $\Delta_r H > 0$ 的吸热反应,温度升高平衡正向移动。

(5) 注意 只对(基)元反应才是正确的。

▲(7) 简析 这是应用化学原理解决实际问题的典型问题。根据大气中有 N_2 和 O_2 ,只有极少 NO 的事实,热力学判断该条件下此反应非自发,则必定是热力学稳定系统,一个热力学稳定系统必然也是动力学稳定系统。

▲(8) 引论 CCl_4 和 H_2O 的不相溶性,使四氯化碳成为优良的萃取剂及有机溶剂而得以广泛应用。

2.2 选择题

(1) 注意 高温是与沸点比,低压通常指小于或等于通常的大气压力 101.325 kPa(即 1 atm)。

(2) 注意 写出两个反应的 K^\ominus 表达式,分析其关系。

* (5) 思路 这是讨论温度对标准热力学函数、标准平衡常数、相平衡(液体的饱和蒸气压)和速率常数不同物理量的影响的综合性难题。(a) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 近似是 T 的线性函

数,是正相关还是负相关,决定于 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的负或正(值)。(d) 只有符合阿仑尼乌斯公式的反应速率常数 k ,才是对的。

(6) 简析 这是个以平衡为中心展开的典型问题。(b) 平衡的热力学特征是 $\Delta_r G_m = 0$,一般 $\Delta_r G_m^\ominus \neq 0$ 。(c) $k_{\text{正}} \neq k_{\text{逆}}$,因其反应本质不同。(d) 未达到平衡时,催化剂可加速反应提高实际反应转化率。

2.3 填空题

(1) 简析 这是个典型的关于热力学和动力学的综合性题。难点主要有三点。① 三个标准状态下的热力学函数与温度的关系不同,可分两类, $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本不随温度而变,而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 则是温度的线性函数。② $\ln K^\ominus$ 与 $1/T$ 呈线性关系,是正相关还是负相关,取决于反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是负值还是正值;只从 $\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT$,有时会得出错误结论(参见本书 2.17 题)。③ 无论是吸热反应或是放热反应, v 与温度一般均呈正相关性,不要与平衡移动相混淆。

(2) 简析 这是个典型的有关速率和平衡的概念题。增加总压力(是指通过缩小反应容器体积来达到,各物种的物质的量不变)会同等程度的增大各气态物质的浓度,所以会影响速率,并使平衡移动(当 $\Delta \nu \neq 0$ 时),但不影响 k 和 K^\ominus 。升高温度是通过增大 k 而使 v 增大(无论是吸热或放热反应),对 K^\ominus 和平衡移动的影响除上述方法外,也可用吕查德里原理判断,即升高温度,平衡向 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 的吸热方向移动, K^\ominus 必然增大。催化剂只能同等程度地加速正、逆反应,却不能改变平衡状态,不能使平衡移动。

2.5 (1) 注意 纯物质一般比溶液更为有序。

(2) 注意 无序的气体被固体吸附后变得较为有序。

(3) 注意 对于反应,首先写出配平的化学反应式;几乎没有例外,凡导致气体分子数增加的反应总伴随着熵值增大。

* 2.6 注意 化学反应式可以像普通代数方程那样进行加减运算,以求得相关热力学函数。

2.8 注意 查标准状态下的热力学函数表时,要注意物质的状态,状态不同数值不同;计算时勿忘化学计量数 ν_B (数值及正负号)。

2.9 引论 锡石是锡的唯一重要矿石,现代一般采用反射炉在 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 条件下用价廉的碳还原制取金属锡。

2.12 简析 这是个等温等容过程,反应中物质的量的变化及 K^\ominus 值均与化学计量数的选配有关。

*** 2.14 简析** 写出三个 K^\ominus 的表达式,这就证明了多重平衡规则。根据教材中式(2.28)范特霍夫等压方程可求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

2.15 注意 利用教材中式(2.28)范特霍夫等压方程式计算时要注意 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 R 的能量单位要一致。

2.16 注意 任意态不同于标准态或平衡态,要用 $\Delta_r G_m(T)$ [不是 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$] 来判断过程的自发性。

^ 2.17 引论 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之所以常用来判断反应进行的程度,是基于 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 。当温度 T 固定时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 K^\ominus 的关系简单明了。但当温度变化时,由于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 都是温度的函数,这时一定要用 K^\ominus 而不应当用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判断平衡移动的方向。从式(2.28)可知, K^\ominus 随 T 的变化率实际上只与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 有关。如果 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ (放热反应), T 升高, K^\ominus 变小;若 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ (吸热反应), T 升高, K^\ominus 变大。这就是吕·查德里原理的热力学基础。

2.18 注意 速率方程可直接从(基)元反应式得到。(基)元反应中反应物的化学计量数之和即为反应级数。

2.20 引论 温度改变对反应速率的影响会因活化能的大小而不同吗?

2.24 简析 这是化学原理解释实际(大气污染)问题的典型题目。 $\Delta_r G_m^\ominus(1573\text{ K}) > 0$, 说明在该条件下反应非自发,但在 1573 K 高温下,反应速率快,仍会有微量 NO 生成(从 K^\ominus 得知,若达到平衡, $p(\text{NO}) / \{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{O}_2)\}^{1/2} = 4.5 \times 10^{-3}$) 足以造成城市大气污染。

第3章 水化学与水污染

一、习题与习题解答

3.1 是非题(对的在括号内填“+”号,错的填“-”号)

(1) 两种分子酸 HX 溶液和 HY 溶液有同样的 pH, 则这两种酸的浓度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)相同。 ()

(2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCN 溶液的 pH 比相同浓度的 NaF 溶液的 pH 要大, 这表明 CN^- 的 K_b 值比 F^- 的 K_b 值要大。 ()

(3) 有一由 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 组成的缓冲溶液, 若溶液中 $c(\text{HAc}) > c(\text{Ac}^-)$, 则该缓冲溶液抵抗外来酸的能力大于抵抗外来碱的能力。 ()

(4) PbI_2 和 CaCO_3 的溶度积均近似为 10^{-9} , 从而可知在它们的饱和溶液中, 前者的 Pb^{2+} 浓度与后者的 Ca^{2+} 浓度近似相等。 ()

(5) MgCO_3 的溶度积 $K_s = 6.82 \times 10^{-6}$, 这意味着所有含有固体 MgCO_3 的溶液中, $c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$, 而且 $c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 6.82 \times 10^{-6}$ 。 ()

解: (1) -; (2) +; (3) -; (4) -; (5) -。

3.2 选择题(将正确答案的标号填入括号内)

(1) 往 $1 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 溶液中加入一些 NaAc 晶体并使之溶解, 会发生的情况是 ()

- | | |
|------------------------|------------------------|
| (a) HAc 的 α 值增大 | (b) HAc 的 α 值减小 |
| (c) 溶液的 pH 增大 | (d) 溶液的 pH 减小 |

(2) 设氨水的浓度为 c , 若将其稀释 1 倍, 则溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 为 ()。

- (a) $\frac{1}{2}c$ (b) $\frac{1}{2}\sqrt{K_b \cdot c}$
(c) $\sqrt{K_b \cdot c/2}$ (d) $2c$

(3) 下列各种物质的溶液浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 按它们的渗透压递减的顺序排列正确的是 ()

- (a) $\text{HAc} - \text{NaCl} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{CaCl}_2$
(b) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{HAc} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$
(c) $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HAc} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
(d) $\text{CaCl}_2 - \text{HAc} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{NaCl}$

(4) 设 AgCl 在水中, 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$ 中, 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaCl}$ 中以及在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 中的溶解度分别为 s_0 、 s_1 、 s_2 和 s_3 , 这些量之间的正确关系是 ()

- (a) $s_0 > s_1 > s_2 > s_3$ (b) $s_0 > s_2 > s_1 > s_3$
(c) $s_0 > s_1 = s_2 > s_3$ (d) $s_0 > s_2 > s_3 > s_1$

(5) 下列固体物质在同浓度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中溶解度(以 $1 \text{ dm}^3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中能溶解该物质的物质的量计)最大的是 ()

- (a) Ag_2S (b) AgBr (c) AgCl (d) AgI

(提示: 考虑 K_s)

解: (1) b, c; (2) c; (3) c; (4) b; (5) c。

3.3 填空题

在下列各系统中, 各加入约 1.00 g NH_4Cl 固体并使其溶解, 对所指定的性质(定性地)影响如何? 并简单指出原因。

(1) $10.0 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 溶液(pH)_____;

(2) $10.0 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3$ 水溶液(氨在水溶液中的解离度)_____;

(3) 10.0 cm^3 纯水(pH)_____。

(4) 10.0 cm^3 带有 PbCl_2 沉淀的饱和溶液 (PbCl_2 的溶解度)

解: (1) pH 基本不变。因 HCl 是强酸, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 是弱酸。

(2) 氨在水溶液中的解离度降低。因 NH_4^+ 产生同离子效应, 使下列解离平衡逆向移动 $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$;

(3) pH 变小。因 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 是弱酸。

(4) PbCl_2 的溶解度降低。因 Cl^- 的同离子效应, 使下列溶解平衡逆向移动 $\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 。

3.4 将下列水溶液按其凝固点的高低顺序排列为 _____。

- | | |
|---|---|
| (1) $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$ | (2) $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ |
| (3) $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ | (4) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ |
| (5) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$ | (6) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ |
| (7) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$ | |

解: 凝固点由高到低的顺序为 (6) (4) (5) (7) (2) (1) (3)

* 3.5 对极稀的同浓度溶液来说, MgSO_4 的摩尔电导率差不多是 NaCl 摩尔电导率的两倍。而凝固点下降却大致相同, 试解释之。

解: MgSO_4 与 NaCl 均为 AB 型强电解质, 故其凝固点下降大致相同。但 MgSO_4 解离后生成的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 带 2 价电荷, 而 NaCl 解离后生成的 Na^+ 和 Cl^- 带 1 价电荷, 故两者的摩尔电导率不同。

3.6 海水中盐的总浓度约为 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (以质量分数计约为 3.5%)。若均以主要组分 NaCl 计, 试估算海水开始结冰的温度和沸腾的温度, 以及在 25°C 时用反渗透法提取纯水所需的最

低压力(设海水中盐的总浓度若以质量摩尔浓度 m 表示时也近似为 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

$$\text{解: } \Delta T_{\text{fp}} = k_{\text{fp}} \cdot m$$

$$= 1.853 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 \times 0.60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.2 \text{ K}$$

故海水开始结冰的温度为 $0.0^\circ\text{C} - 2.2^\circ\text{C} = -2.2^\circ\text{C}$ 。

$$\text{又 } \Delta T_{\text{bp}} = k_{\text{bp}} \cdot m$$

$$= 0.515 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 \times 0.60 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.62 \text{ K}$$

故海水沸腾的温度为 $100.00^\circ\text{C} + 0.62^\circ\text{C} = 100.62^\circ\text{C}$ 。

$$\Pi = cRT$$

$$= 2 \times 0.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}$$

$$= 3.0 \times 10^6 \text{ Pa} = 3.0 \text{ MPa}$$

故 25°C 时用反渗透法提取纯水所需的最低压力为 3.0 MPa 。

3.7 利用水蒸发器提高卧室的湿度。卧室温度为 25°C , 体积为 $3.0 \times 10^4 \text{ dm}^3$ 。假设开始时室内空气完全干燥, 也没有潮气从室内逸出。(假设水蒸气符合理想气体行为。)

(1) 问需使多少克水蒸发才能确保室内空气为水蒸气所饱和 (25°C 时水蒸气压 = 3.2 kPa)?

(2) 如果将 800 g 水放入蒸发器中, 室内最终的水蒸气压力是多少?

(3) 如果将 400 g 水放入蒸发器中, 室内最终的水蒸气压力是多少?

解: (1) 假设室内水蒸气符合理想气体行为

$$p_i V = n_i RT = \frac{m_i}{M_i} RT$$

$$m_i = \frac{p_i V M_i}{RT} = \frac{3.2 \times 10^3 \text{ Pa} \times 3.0 \times 10^4 \text{ m}^3 \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 700 \text{ g}$$

(2) 从(1)知, 25℃时 700 g 水蒸发即可使室内空气为水蒸气所饱和, 所以放入 800 g 水, 室内最终水蒸气压力仍为 3.2 kPa。

(3) 400 g 水放入蒸发器中, 室内水蒸气压力为

$$3.2 \text{ kPa} \times \frac{400 \text{ g}}{700 \text{ g}} = 1.8 \text{ kPa}$$

3.8 (1) 写出下列各物质的共轭酸:

(a) CO_3^{2-} (b) HS^- (c) H_2O (d) HPO_4^{2-} (e) NH_3
(f) S^{2-}

(2) 写出下列各种物质的共轭碱:

(a) H_3PO_4 (b) HAc (c) HS^- (d) HNO_2 (e) HClO
(f) H_2CO_3

解: (1)

质子碱	CO_3^{2-}	HS^-	H_2O	HPO_4^{2-}	NH_3	S^{2-}
共轭酸	HCO_3^-	H_2S	H_3O^+	H_2PO_4^-	NH_4^+	HS^-

(2)

质子酸	H_3PO_4	HAc	HS^-	HNO_2	HClO	H_2CO_3
共轭碱	H_2PO_4^-	Ac^-	S^{2-}	NO_2^-	ClO^-	HCO_3^-

3.9 在某温度下 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氢氰酸(HCN)溶液的解离度为 0.0070%, 试求在该温度时 HCN 的解离常数。

解: 因为 $\alpha = 0.0070\%$ 很小, 可采用近似计算

所以 $K_a \approx c\alpha^2 = 0.10 \times (0.0070\%)^2 = 4.9 \times 10^{-10}$

即该温度时 HCN 的解离常数是 4.9×10^{-10} 。

3.10 计算 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 次氯酸(HClO)溶液中的 H^+ 浓度和次氯酸的解离度。

解: HClO 的 $K_a = 2.95 \times 10^{-8}$

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{2.95 \times 10^{-8} \times 0.050} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ = 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\alpha = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+)}{c_0} = \frac{3.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0.076\%$$

3.11 已知氨水溶液的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(1) 求该溶液中的 OH^- 的浓度、pH 和氨的解离度。

(2) 在上述溶液中加入 NH_4Cl 晶体,使其溶解后 NH_4Cl 的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求所得溶液的 OH^- 的浓度、pH 和氨的解离度。

(3) 比较上述(1)、(2)两小题的计算结果,说明了什么?

解: NH_3 的 $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$

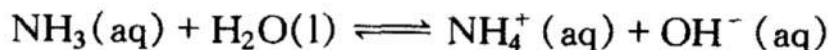
$$(1) c^{\text{eq}}(\text{OH}^-) \approx \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{1.77 \times 10^{-5} \times 0.20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg 1.9 \times 10^{-3}) = 11.3$$

$$\alpha = \frac{c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)}{c_0} = \frac{1.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0.95\%$$

(c_0 表示物质的起始浓度)

(2) 溶液中存在下列解离平衡:



$$K_b = \frac{c^{\text{eq}}(\text{NH}_4^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{NH}_3)}$$

$$c^{\text{eq}}(\text{OH}^-) = K_b \frac{c^{\text{eq}}(\text{NH}_3)}{c^{\text{eq}}(\text{NH}_4^+)}$$

$$= 1.77 \times 10^{-5} \times \frac{0.20}{0.20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg 1.8 \times 10^{-5} = 9.3$$

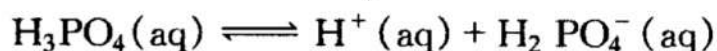
$$\alpha = \frac{c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)}{c_0} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0.0090\%$$

(3) 通过计算说明, 同离子效应可大大降低弱碱在溶液中的解离度, 因而 $c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)$ 下降。

3.12 试计算 25°C 时 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中 H^+ 的浓度和溶液的 pH (提示: 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 酸溶液中, 当 $K_a > 10^{-4}$ 时, 不能应用稀释定律近似计算)。

解: H_3PO_4 是中强酸, $K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3} > 10^{-4}$, 故不能应用稀释定律近似计算其中平衡时的 H^+ 浓度。又 H_3PO_4 为三元酸, 在水溶液中逐级解离, 但 $K_{a2} = 6.25 \times 10^{-8}$ 较小, 故 $c^{\text{eq}}(\text{H}^+)$ 可按一级解离平衡作近似计算。

设 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中 H^+ 的平衡浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则



平衡时浓度 / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $0.10 - x$ x x

$$K_{a1} = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c^{\text{eq}}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{x^2}{0.10 - x} = 7.52 \times 10^{-3}$$

求解一元二次方程得:

$$x = 2.4 \times 10^{-2}$$

即

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg 2.4 \times 10^{-2} = 1.6$$

3.13 利用书末附录6和附录7的数据(不进行具体计算), 将下列化合物的 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液按 pH 增大的顺序排列之。

(1) HAc * (2) NaAc (3) H_2SO_4

(4) NH_3 * (5) NH_4Cl (6) NH_4Ac

解: pH 由小到大的顺序为

(3) H_2SO_4 (1) HAc (5) NH_4Cl (6) NH_4Ac (2) NaAc
(4) NH_3

3.14 取 50.0 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 某一元弱酸溶液, 与 20.0 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液混合, 将混合溶液稀释至 100 cm^3 , 测得此溶液的 pH 为 5.25。求此一元弱酸的解离常数。

解: 混合溶液总体积为 100 cm^3 , 则某一元弱酸 HA 的浓度为
 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 50.0 \text{ cm}^3 / 100 \text{ cm}^3 = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 KOH 溶液的浓度为

$0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 20.0 \text{ cm}^3 / 100 \text{ cm}^3 = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
一元弱酸 HA 与 KOH 中和后, HA 过量, 组成 $\text{HA} - \text{A}^-$ 缓冲溶液, 其中

$$c^{\text{eq}}(\text{HA}) \approx (0.050 - 0.020) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c^{\text{eq}}(\text{A}^-) \approx 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

已知 $\text{pH} = 5.25 = -\lg \{c^{\text{eq}}(\text{H}^+)/c^{\ominus}\}$

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = 5.62 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_a(\text{HA}) = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{A}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{HA})}$$

$$= 5.62 \times 10^{-6} \times 0.020 / 0.030 = 3.7 \times 10^{-6}$$

3.15 在烧杯中盛放 20.00 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨的水溶液, 逐步加入 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液。试计算:

- (1) 当加入 10.00 cm^3 HCl 后, 混合液的 pH;
- (2) 当加入 20.00 cm^3 HCl 后, 混合液的 pH;
- (3) 当加入 30.00 cm^3 HCl 后, 混合液的 pH。

解: (1) 20.00 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_3 与 10.00 cm^3 0.100

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 混合中和后, NH_3 过量, 反应又生成了 NH_4Cl , 所以组成 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ 缓冲溶液。

$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{H}^+) &= K_a \frac{c^{\text{eq}}(\text{NH}_4^+)}{c^{\text{eq}}(\text{NH}_3)} \\ &= \left(5.65 \times 10^{-10} \times \frac{0.100 \times 10.00/30.00}{0.100 \times 10.00/30.00} \right) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 5.65 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ \text{pH} &= -\lg c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = -\lg 5.65 \times 10^{-10} = 9.25 \end{aligned}$$

(2) 20.00 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_3 与 20.00 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 混合, 等量中和, 生成 NH_4^+ , 其浓度为

$$\begin{aligned} c(\text{NH}_4^+) &= 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 20.00 \text{ cm}^3 / (20.00 + 20.00) \text{ cm}^3 \\ &= 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{H}^+) &\approx \sqrt{K_a \cdot c} \\ &= \sqrt{5.65 \times 10^{-10} \times 0.0500} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 5.32 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg 5.32 \times 10^{-6} = 5.27$$

(3) 20.00 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_3 与 30.00 cm^3 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 混合中和后, HCl 过量, HCl 的浓度为

$$\begin{aligned} c(\text{HCl}) &= 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times \frac{(30.00 - 20.00) \text{ cm}^3}{(20.00 + 30.00) \text{ cm}^3} \\ &= 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg 0.0200 = 1.70$$

3.16 现有 1.0 dm^3 由 HF 和 F^- 组成的缓冲溶液。试计算:

(1) 当该缓冲溶液中含有 0.10 mol HF 和 0.30 mol NaF 时, 其 pH 等于多少?

* (2) 往(1)缓冲溶液中加入 0.40 g NaOH(s), 并使其完全溶解(设溶解后溶液的总体积仍为 1.0 dm³), 问该溶液的 pH 等于多少?

(3) 当缓冲溶液的 pH = 3.15 时, $c^{\text{eq}}(\text{HF})$ 与 $c^{\text{eq}}(\text{F}^-)$ 的比值为多少?

解: (1) 缓冲溶液的 pH 计算:

$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{H}^+) &= K_a \cdot c^{\text{eq}}(\text{HF}) / c^{\text{eq}}(\text{F}^-) \\ &= (3.53 \times 10^{-4} \times 0.10 / 0.30) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = -\lg 1.2 \times 10^{-4} = 3.92$$

(2) 加入 0.40 g 固体 NaOH, 相当于 NaOH 的物质的量:

$$n(\text{NaOH}) = 0.40 \text{ g} / 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.010 \text{ mol}$$

NaOH 与 HF 反应, HF 过量, 并生成 NaF, 两者的浓度为

$$c^{\text{eq}}(\text{HF}) \approx (0.10 - 0.010) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.09 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c^{\text{eq}}(\text{F}^-) \approx (0.30 + 0.010) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.31 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{H}^+) &= K_a \cdot c^{\text{eq}}(\text{HF}) / c^{\text{eq}}(\text{F}^-) \\ &= (3.53 \times 10^{-4} \times 0.09 / 0.31) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg 1 \times 10^{-4} = 4.0$$

(3) 当溶液 pH = 3.15 时:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \{ c^{\text{eq}}(\text{HF}) / c^{\text{eq}}(\text{F}^-) \}$$

$$3.15 = 3.45 - \lg \{ c^{\text{eq}}(\text{HF}) / c^{\text{eq}}(\text{F}^-) \}$$

$$\lg \{ c^{\text{eq}}(\text{HF}) / c^{\text{eq}}(\text{F}^-) \} = 0.30$$

$$c^{\text{eq}}(\text{HF}) / c^{\text{eq}}(\text{F}^-) \approx 2.0$$

3.17 现有 125 cm³ 1.0 mol · dm⁻³ NaAc 溶液, 欲配制 250

cm^3 pH 为 5.0 的缓冲溶液,需加入 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 溶液的体积多少立方厘米?

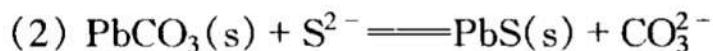
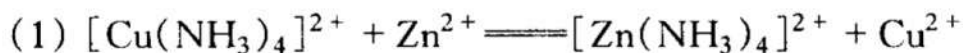
解: HAc - Ac^- 缓冲溶液中,已知 $\text{pH} = 5.0$, $\text{p}K_a = 4.75$, 设需加 HAc 溶液的体积为 x 。

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \{ c^{\text{eq}}(\text{HAc}) / c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-) \}$$

$$5.0 = 4.75 - \lg \frac{6.0x/250}{1.0 \times 125/250}$$

$$V(\text{HAc}) = x = 12 \text{ cm}^3$$

3.18 判断下列反应进行的方向,并作简单说明(设各反应物质的浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。



解: (1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ 逆向进行。因属同类型的配离子, $K_i([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 4.78 \times 10^{-14}$; $K_i([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 3.48 \times 10^{-10}$, $K_i([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) < K_i([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})$, 即 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 更不稳定, 因此反应逆向进行。

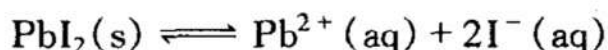
(2) $\text{PbCO}_3(\text{s}) + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS}(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}$, 正向进行。因属同类型的难溶电解质, $K_s(\text{PbS}) = 9.04 \times 10^{-29}$, $K_s(\text{PbCO}_3) = 1.82 \times 10^{-8}$, $K_s(\text{PbS}) < K_s(\text{PbCO}_3)$, 即 PbS 更难溶, 因此反应正向进行。

3.19 根据 PbI_2 的溶度积, 计算(在 25°C 时):

- (1) PbI_2 在水中的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$);
- (2) PbI_2 饱和溶液中 Pb^{2+} 和 I^- 离子的浓度;
- (3) PbI_2 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 的饱和溶液中 Pb^{2+} 离子的浓度;
- (4) PbI_2 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的溶解度

($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

解：(1) 设 PbI_2 在水中的溶解度为 s (以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为单位)，则根据



可得：

$$c^{\text{eq}}(\text{Pb}^{2+}) = s, \quad c^{\text{eq}}(\text{I}^{-}) = 2s$$

$$K_s(\text{PbI}_2) = \{c^{\text{eq}}(\text{Pb}^{2+})\} \{c^{\text{eq}}(\text{I}^{-})\}^2 = s \cdot 4s^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{K_s/4} = \sqrt[3]{8.49 \times 10^{-9}/4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(2) \quad c^{\text{eq}}(\text{Pb}^{2+}) = s = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c^{\text{eq}}(\text{I}^{-}) = 2s = 2 \times 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2.58 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(3) \quad \text{在 } 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KI 溶液中, } c(\text{I}^{-}) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_s(\text{PbI}_2) = c^{\text{eq}}(\text{Pb}^{2+}) \times 0.010^2 = 8.49 \times 10^{-9}$$

$$c^{\text{eq}}(\text{Pb}^{2+}) = 8.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

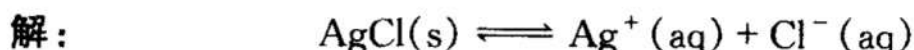
$$(4) \quad \text{在 } 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ 溶液中, } c(\text{Pb}^{2+}) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_s(\text{PbI}_2) = 0.010 \{c^{\text{eq}}(\text{I}^{-})\}^2 = 8.49 \times 10^{-9}$$

$$c^{\text{eq}}(\text{I}^{-}) = 9.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此时 PbI_2 的溶解度为 $4.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

* 3.20 应用标准热力学数据计算 298.15 K 时 AgCl 的溶度积常数。



$$\Delta_f G_m^{\ominus}(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -109.789 \quad 77.107 \quad -131.26$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \{77.107 + (-131.26) - (-109.789)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 55.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_s^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{55.64 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}$$

$$= -22.45$$

$$K_s^\ominus = 1.78 \times 10^{-10}$$

3.21 将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 NaCl 溶液混合, 设混合液中 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 问:

(1) 当在混合溶液中 Cl^- 的浓度等于 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 是否有沉淀生成?

(2) 当混合溶液中 Cl^- 的浓度多大时, 开始生成沉淀?

(3) 当混合溶液中 Cl^- 的浓度为 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 残留于溶液中 Pb^{2+} 的浓度为多少?

解: (1) $\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

$$K_s(\text{PbCl}_2) = \{c^{\text{eq}}(\text{Pb}^{2+})\} \cdot \{c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-)\}^2 = 1.17 \times 10^{-5}$$

由于

$$Q = \{c(\text{Pb}^{2+})\} \cdot \{c(\text{Cl}^-)\}^2$$

$$= 0.20 \times (5.0 \times 10^{-4})^2 = 5.0 \times 10^{-8}$$

所以

$$Q < K_s, \text{无沉淀生成。}$$

$$(2) c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) \geq \sqrt{K_s(\text{PbCl}_2)/c^{\text{eq}}(\text{Pb}^{2+})}$$

$$= \sqrt{1.17 \times 10^{-5}/0.20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 7.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即当 $c(\text{Cl}^-) \geq 7.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 开始生成沉淀。

$$(3) c^{\text{eq}}(\text{Pb}^{2+}) = K_s(\text{PbCl}_2)/\{c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-)\}^2$$

$$= 1.17 \times 10^{-5}/(6.0 \times 10^{-2})^2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 3.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即当混合液中 Cl^- 的浓度为 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 残留于溶液中 Pb^{2+} 的浓度为 $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

3.22 若加入 F^- 来净化水, 使 F^- 在水中的质量分数为

$1.0 \times 10^{-4} \%$ 。问往含 Ca^{2+} 浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水中按上述情况加入 F^- 时,是否会产生沉淀?

解:因溶液中各离子浓度很低,溶液密度可近似地以水的密度计。加入的 F^- 使溶液中 F^- 浓度为

$$\begin{aligned} c(\text{F}^-) &= 1.0 \times 10^{-4} \% \times 1\,000 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} / 19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= \{c(\text{Ca}^{2+})\} \cdot \{c(\text{F}^-)\}^2 \\ &= 2.0 \times 10^{-4} \times (5.3 \times 10^{-5})^2 = 5.6 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

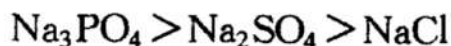
因 $K_s(\text{CaF}_2) = 1.46 \times 10^{-10} > Q$

故不会生成 CaF_2 沉淀。

3.23 胶体粒子为什么会带电? $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶粒带有何种电荷? 比较浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的下列溶液: NaCl 、 Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶聚沉能力的大小次序。

解:由于胶体是一个高度分散的系统,胶体粒子的总表面积非常大,具有高度的吸附能力,且能选择性地吸附某种离子,因此胶体粒子带有电荷。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶核选择性地吸附 FeO^+ 离子,故 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶粒带正电荷。

对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶聚沉能力从大到小依次为



3.24 根据你的所见所闻,谈谈水污染问题的严重性。有人说:人类创造了五彩缤纷的物质文明,与此同时也将给自己带来沉痛的灾难。你对此有何理解?

解:本题要根据学习者本人的“所见所闻”和“理解”来解答。

3.25 工业废水的排放标准规定 Cd^{2+} 降到 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下即可排放。若用加消石灰中和沉淀法除去 Cd^{2+} ,按理论上计

算,废水溶液中的 pH 至少应为多少?

解: 根据工业废水排放标准,要求废水中:

$$\begin{aligned}c(\text{Cd}^{2+}) &\leq 0.10 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} / 112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 8.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

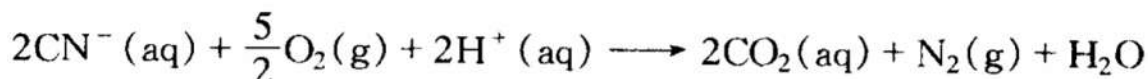
为使 $Q \geq K_s$ 以生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀,需使

$$\begin{aligned}c(\text{OH}^-) &\geq \sqrt{K_s \{ \text{Cd}(\text{OH})_2 \} / c(\text{Cd}^{2+})} \\&= \sqrt{5.27 \times 10^{-15} / 8.9 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\&= 7.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\p\text{OH} &= -\lg 7.7 \times 10^{-5} = 4.1\end{aligned}$$

即废水中的 pH 应是

$$p\text{H} \geq 14 - p\text{OH} = 14 - 4.1 = 9.9$$

▲3.26 某电镀公司将含 CN^- 废水排入河流。环保监察人员发现,每排放一次氰化物,该段河水的 BOD 就上升 3.0 mg/dm^3 。假设反应为



求 CN^- 在该段河水中的浓度 (mol/dm^3)。(提示: BOD 即生化需氧量,指水中有机物由微生物作用进行生物氧化,在一定期间内所消耗溶解氧的量。)

解: 根据反应式,每排放 1 mol CN^- ,需耗 O_2 1.25 mol (即 40.0 g O_2),因 BOD 值增加 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$,所以 CN^- 在河水中增加的浓度为

$$(3.0 \times 10^{-3} \text{ g O}_2 / \text{dm}^3) / (40.0 \text{ g O}_2 / \text{mol}) = 7.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

二、解题指导

3.1 是非题

(1) 注意 分子酸都是不完全解离的弱酸,其酸度或 pH 既与酸浓度有关,也与酸的解离度有关。

(4) 注意 难溶物类型不同, K_s 与溶解度 s 的关系不同。

(5) 注意 只有当溶液中 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 全部来自固体 $MgCO_3$ 的溶解时才是正确的。

3.2 选择题

(1) 注意 Ac^- 同离子效应,使 HAc 的解离度 α 降低、酸性减弱、pH 增大。

(3) 思路 依数性与溶液中分子及离子的总数目有关,而与粒子的种类和本性无关。

(5) 思路 这是溶解平衡与配位平衡的综合。难溶银化合物因形成易溶难解离的银配合物 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 而溶解,溶解的程度决定于难溶银化合物溶解度或溶度积 K_s : K_s 越小,越不利于溶解。

3.4 简析 依数性凝固点下降与溶液中离子及分子的总数目有关(而与粒子的种类和本性无关),凝固点的高低与其下降的多少呈反相关。

* 3.5 思路 摩尔电导率与溶液中的离子浓度及离子电荷数成正比,而依数性溶液凝固点下降只与粒子数目有关(与粒子种类、是否带电及电荷数多寡无关)。

3.6 思路 假定溶质粒子表现为完全独立的粒子,即 NaCl 溶液的 $i = 2$ 。

^ 3.7 思路 将水蒸气看成空气一组分 i ,应符合分压定律 $p_i V = n_i RT$ 等。

引论 空气的湿度与人们的生活和生产密切相关。相对湿度

(空气中水蒸气分压与同一温度下饱和水蒸气压之比)大,人会有沉闷甚至窒息的感觉,反之则为感到干燥。试问本题中若要使卧室保持 56% 的舒适的相对湿度则空气中含有水蒸气的质量为多少克? [答 $m_i = p_i VM_i / RT = (3.2 \times 10^3 \text{ Pa} \times 56\%) \times (3.0 \times 10^4 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \times (18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / (8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) = 390 \text{ g}$ 。式中水的物质的量 $n_i = m_i / M_i = \text{质量} / \text{摩尔质量}$]

3.8 注意 碱结合一个质子(H^+)就转变为共轭酸,所以共轭酸与共轭碱之间只相差一个质子。例如 S^{2-} 的共轭酸是 HS^- , 不是 H_2S 。

3.11 简析 这是同离子效应可大大降低弱电解质解离度的对比计算题。当溶液中 NH_4^+ 不完全来自氨水的解离时,溶液中 NH_4^+ 与 OH^- 的浓度就不再相等,稀释定律不再适用。

3.13 思路 同浓度的酸、碱、盐水溶液的酸碱性强弱的定性判断,有时比进行定量计算 pH 更为有用和重要。首先可利用化合物知识,把他们分成酸性、中性(或两性)、碱性三类,然后利用 K_a 比较酸性物质、 K_b 比较碱性物质的酸碱性强弱。

3.14 简析 对于可能发生化学反应的场合,必需先考虑化学反应,然后再考虑某过量剩余物和新生成物间的解离平衡及相互影响。本题应先求出过量弱酸和碱反应后,剩余一元弱酸 HA 的浓度,及新生成的 KA(该弱酸的钾盐)的浓度,然后对 HA-KA 系统(缓冲溶液)求解。

3.15 简析 随着加入 HCl 物质的量的多寡,混合溶液的性质变化很大,认清本质抓住主要矛盾,是解题关键。(1) 氨水过量,生成物 NH_4Cl 对氨的解离会产生同离子效应;(2) 等物质的量的反应,只有生成物 NH_4Cl , 离子酸 NH_4^+ 的解离决定溶液的 pH;(3) HCl 过量,生成物 NH_4Cl 不会影响强酸 HCl 的酸性。

3.17 引论 选择或配制缓冲溶液时,应当选用 $\text{p}K_a$ 接近或

等于该 pH 值的弱酸与其共轭碱的混合溶液,差异部分依靠调节共轭酸与碱的浓度比来达到,但其值一般控制在 0.1~10 之间(为什么?)。

3.18 思路 可利用 K_f 、 K_s 等数据求出反应的平衡常数数值作为依据,再判断反应方向。

3.19 注意 这是与 K_s 、溶解度和同离子效应使溶解度降低的概念有关的基本计算题。只有 Pb^{2+} 和 I^- 全部来自 PbI_2 的溶解时两者浓度之比才是 1:2,而溶度积常数表达式中浓度项的幂则取决溶解反应式中该离子的化学计量数,与溶液中离子的来源及浓度无关。

*** 3.20 思路** 应用第二章知识,求出 AgCl 溶解反应 $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K})$,即可求出此反应之 K^\ominus [即为 $K_s^\ominus(\text{AgCl})$]。

3.23 注意 金属氢氧化物胶体一般均带正电,所以阴离子电荷不同的电解质使其聚沉的能力大小不同。

^ 3.25 简析 利用价廉无毒的化学物质,借沉淀法除去有毒或有害金属离子在废水处理中有广泛应用,从化学原理看就是溶度积规则的实际应用。

^ 3.26 思路 地面水体中微生物分解有机物的过程中消耗水中溶解氧的量,称为生化需氧量(记为 BOD,以每立方分米水中消耗溶解氧的毫克数表示)。它间接说明水体受有机物污染的程度,当 $\text{BOD} < 1\text{ mg/dm}^3$ 时表示水体清洁, $\text{BOD} > 3 \sim 4\text{ mg/dm}^3$ 时表示水体已受有机物污染。按本题假设的 CN^- 耗氧反应计,每排放 1 mol CN^- 需耗 O_2 1.25 mol(即 40.0 g O_2),按此折算 BOD 增加 3 mg/dm³ CN^- 在河水中(增加)的浓度为

$$[\text{CN}^-] = (3.0 \times 10^{-3}\text{ g O}_2/\text{dm}^3) / (40.0\text{ g O}_2/\text{mol}) = 7.5 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

CN^- 极毒,含氰化物的废水不经处理不得排放。

第4章 电化学与金属腐蚀

一、习题与习题解答

4.1 是非题(对的在括号内填“+”,错的填“-”号)。

(1) 取两根铜棒,将一根插入盛有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 溶液的烧杯中,另一根插入盛有 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 溶液的烧杯中,并用盐桥将两只烧杯中的溶液连接起来,可以组成一个浓差原电池。

()

(2) 金属铁可以置换 Cu^{2+} ,因此三氯化铁不能与金属铜发生反应。

()

(3) 电极电势 φ 的数值与电池反应中化学计量数的选配及电极反应的方向无关,而平衡常数 K^\ominus 的数值随反应式的写法(即化学计量数不同)而变。

()

(4) 钢铁在大气中的中性或弱酸性水膜中主要发生吸氧腐蚀,只有在酸性较强的水膜中才主要发生析氢腐蚀。

()

(5) 有下列原电池:



若往 CdSO_4 溶液中加入少量 Na_2S 溶液,或往 CuSO_4 溶液中加入少量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体,都会使原电池的电动势变小。

()

解: (1) +; (2) -; (3) +; (4) +; (5) -。

4.2 选择题(将所有正确答案的标号填入括号内)

(1) 在标准条件下,下列反应均向正方向进行:



它们中间最强的氧化剂和最强的还原剂是 ()

(a) Sn^{2+} 和 Fe^{3+} (b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Sn^{2+}

(c) Cr^{3+} 和 Sn^{4+} (d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Fe^{3+}

(2) 有一个原电池由两个氢电极组成, 其中一个为标准氢电极, 为了得到最大的电动势, 另一个电极浸入的酸性溶液 [设 $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$] 应为 ()

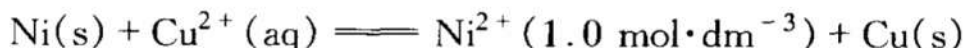
(a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$

(b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaAc}$

(c) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$

(d) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$

(3) 在下列电池反应中



当该原电池的电动势为零时, Cu^{2+} 浓度为 ()

(a) $5.05 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (b) $5.71 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(c) $7.10 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (d) $7.56 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(4) 电镀工艺是将欲镀零件作为电解池的 (); 阳极氧化是将需处理的部件作为电解池的 ()

(a) 阴极 (b) 阳极 (c) 任意一个极

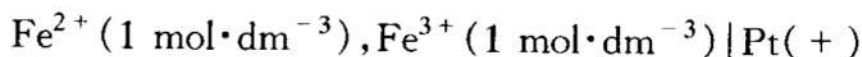
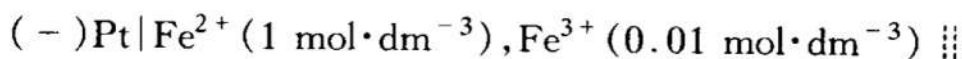
解: (1) b; (2) b; (3) b; (4) a, b。

4.3 填空题

(1) 有一种含 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的溶液, 要使 I^- 被氧化而 Cl^- 、 Br^- 不被氧化, 则在以下常用的氧化剂中应选 () 为最适宜。

(a) KMnO_4 酸性溶液, (b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸性溶液, (c) 氯水, (d) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。

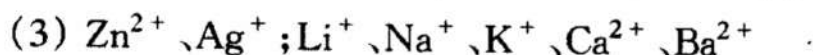
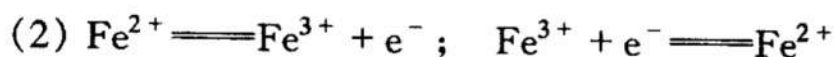
(2) 有下列原电池:



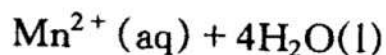
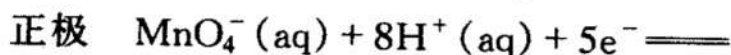
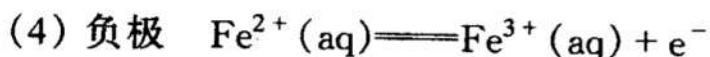
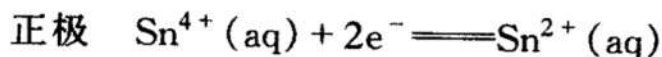
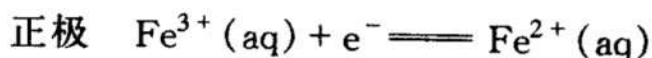
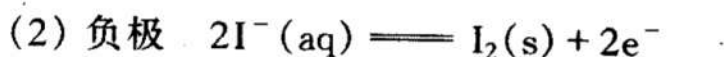
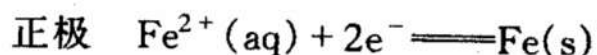
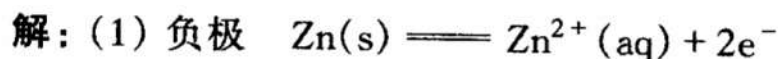
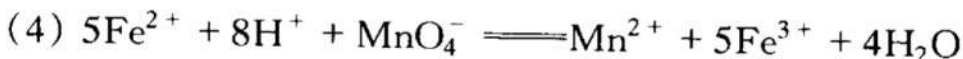
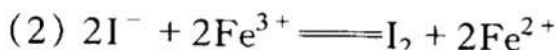
该原电池的负极反应为(), 正极反应为()。

(3) 电解含有下列金属离子的盐类水溶液: Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ag^+ 。其中()能被还原成金属单质,()不能被还原成金属单质。

解: (1) d



4.4 根据下列原电池反应, 分别写出各原电池中正、负电极的电极反应(须配平)。



4.5 将上题各氧化还原反应组成原电池, 分别用图式表示各原电池。

解: (1) $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}(+)$

(2) $(-)\text{Pt}|\text{I}_2|\text{I}^{-}||\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}(+)$

(3) $(-)\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}||\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}|\text{Pt}(+)$

(4) $(-)\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}||\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^{-}, \text{H}^{+}|\text{Pt}(+)$

4.6 参见标准电极电势表, 分别选择一种合适的氧化剂, 能够氧化:

(1) Cl^{-} 成 Cl_2 ; (2) Pb 成 Pb^{2+} ; (3) Fe^{2+} 成 Fe^{3+} 。

再分别选择一种合适的还原剂, 能够还原: (a) Fe^{3+} 成 Fe^{2+} ; (b) Ag^{+} 成 Ag ; (c) NO_2^{-} 成 NO 。

解: 合适的氧化剂为

(1) 酸化的 MnO_4^{-} (2) HNO_3 (3) Cl_2

合适的还原剂为

(1) Zn (2) Sn^{2+} (3) I^{-}

[本题非唯一答案, 凡合理的其他答案均可。]

4.7 将锡和铅的金属片分别插入含有该金属离子的溶液中并组成原电池(用图式表示, 要注明浓度)。

(1) $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Pb}^{2+}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

(2) $c(\text{Sn}^{2+}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
分别计算原电池的电动势, 写出原电池的两电极反应和电池总反应式。

解: 查阅教材附录 10 可知: $\varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1375 \text{ V}$,
 $\varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1262 \text{ V}$

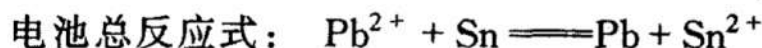
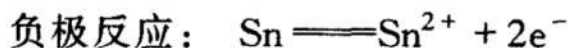
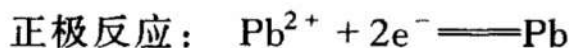
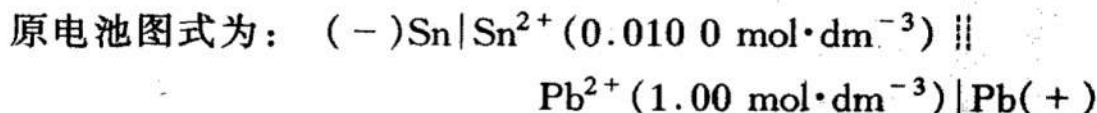
(1) 当 $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Pb}^{2+}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时:

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) &= \varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{n} \lg c(\text{Sn}^{2+})/c^{\ominus} \\ &= -0.1375 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg 0.0100\end{aligned}$$

$$= -0.197 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1262 \text{ V}$$

故以锡电极作原电池负极, 铅电极作正极。



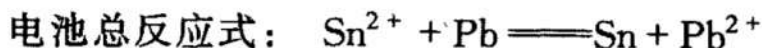
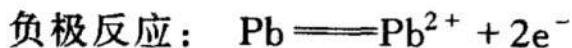
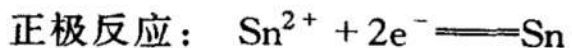
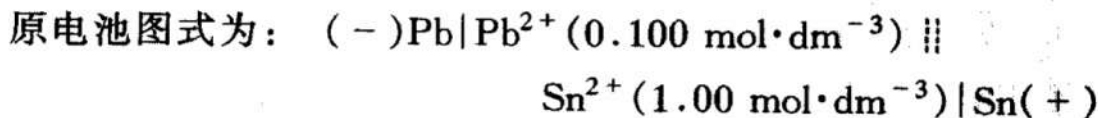
原电池电动势:
$$\begin{aligned} E &= \varphi_+ - \varphi_- \\ &= \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) \\ &= -0.1262 \text{ V} - (-0.197 \text{ V}) \\ &= 0.071 \text{ V} \end{aligned}$$

(2) 当 $c(\text{Sn}^{2+}) = 1.00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时:

$$\varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = \varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1375 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{n} \lg c(\text{Pb}^{2+})/c^\ominus \\ &= -0.1262 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg 0.100 \\ &= -0.156 \text{ V} \end{aligned}$$

此时以铅电极作原电池负极, 锡电极作正极。



原电池电动势:
$$\begin{aligned} E &= \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) \\ &= -0.1375 \text{ V} - (-0.156 \text{ V}) = 0.019 \text{ V} \end{aligned}$$

4.8 求反应 $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}$ 在 298.15 K 时的标准平衡常数。若将过量极细的锌粉加入 Fe^{2+} 溶液中,求平衡时 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 浓度对 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 浓度的比值。

解: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s})$

$$E^{\ominus} = \varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$= -0.447 \text{ V} - (-0.7618 \text{ V}) = 0.315 \text{ V}$$

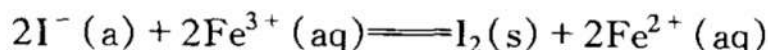
$$\lg K^{\ominus} = nE^{\ominus}/0.05917 \text{ V}$$

$$= 2 \times 0.315 \text{ V} / 0.05917 \text{ V} = 10.6$$

$$K^{\ominus} = \frac{c^{\text{eq}}(\text{Zn}^{2+})/c^{\ominus}}{c^{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+})/c^{\ominus}} = 4.4 \times 10^{10}$$

故 $c^{\text{eq}}(\text{Fe}^{2+})/c^{\text{eq}}(\text{Zn}^{2+}) = 2.3 \times 10^{-11}$, 反应进行得相当完全。

4.9 将下列反应组成原电池(温度为 298.15 K):



- (1) 计算原电池的标准电动势;
- (2) 计算反应的标准摩尔吉布斯函数变;
- (3) 用图式表示原电池;
- (4) 计算 $c(\text{I}^{-}) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以及 $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+})/10$ 时原电池的电动势。

解: (1) 查阅教材附录 10 可知: $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0.5355 \text{ V}$ 。

$$E^{\ominus} = \varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^{-})$$

$$= 0.771 \text{ V} - 0.5355 \text{ V} = 0.236 \text{ V}$$

$$(2) \Delta_r G_m^{\ominus}(298 \text{ K}) = -nFE^{\ominus}$$

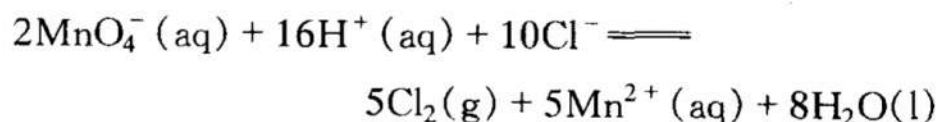
$$= -2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.236 \text{ V}$$

$$= -45.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

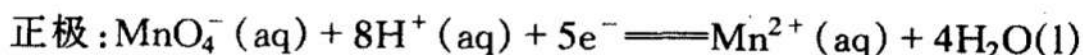
(3) 原电池图式: $(-)\text{Pt}|\text{I}_2|\text{I}^{-}||\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}(+)$

$$\begin{aligned}
 (4) E &= E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{n} \lg \frac{[c(\text{Fe}^{2+})/c^{\ominus}]^2}{[c(\text{I}^-)/c^{\ominus}]^2 [c(\text{Fe}^{3+})/c^{\ominus}]^2} \\
 &= 0.236 \text{ V} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg 10^2 / (1.0 \times 10^{-2})^2 = 0.058 \text{ V}
 \end{aligned}$$

4.10 当 pH=5.00, 除 $\text{H}^+(\text{aq})$ 离子外, 其余有关物质均处于标准条件下时, 下列反应能否自发进行? 试通过计算说明之。



解: 由反应 $2\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 16\text{H}^+ (\text{aq}) + 10\text{Cl}^- = 5\text{Cl}_2 (\text{g}) + 5\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ 组成原电池



当 pH=5.00, 其他有关物质均处于标准条件时:

$$\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = \varphi^{\ominus}(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{5}$$

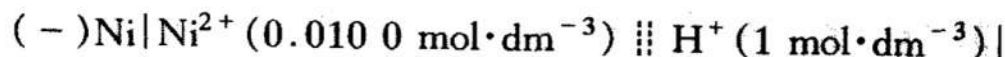
$$\begin{aligned}
 &\lg \frac{[c(\text{MnO}_4^-)/c^{\ominus}][c(\text{H}^+)/c^{\ominus}]^8}{[c(\text{Mn}^{2+})/c^{\ominus}]} \\
 &= 1.507 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{5} \lg (10^{-5.00})^8 \\
 &= 1.033 \text{ V}
 \end{aligned}$$

$$\varphi(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$$

可见, $\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) < \varphi(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-)$, 故该反应不能自发进行。

4.11 由镍电极和标准氢电极组成原电池。若 $c(\text{Ni}^{2+}) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 原电池的电动势为 0.315 V, 其中镍为负极, 计算镍电极的标准电极电势。

解: 该原电池图式为:



$\text{H}_2(100 \text{ kPa}) | \text{Pt}(+)$

因为 $E = \varphi^\ominus(\text{H}^+ / \text{H}_2) - \varphi(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = 0.315 \text{ V}$

所以 $\varphi(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = 0 \text{ V} - 0.315 \text{ V} = -0.315 \text{ V}$

又 $\varphi(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = \varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{n} \lg [c(\text{Ni}^{2+}) / c^\ominus]$

则 $\varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0.315 \text{ V} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg 0.0100$
 $= -0.256 \text{ V}$

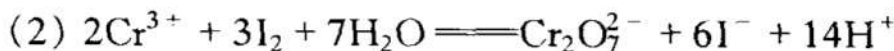
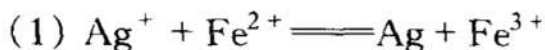
4.12 由两个氢电极: $\text{Pt} | \text{H}_2(100 \text{ kPa}) | \text{H}^+(0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 和 $\text{Pt} | \text{H}_2(100 \text{ kPa}) | \text{H}^+(x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 组成原电池, 测得该原电池的电动势为 0.016 V 。若后一电极作为该原电池的正极, 问组成该电极的溶液中 H^+ 的浓度 x 值为多少?

解: 依题意原电池应为

$(-)\text{Pt} | \text{H}_2(100 \text{ kPa}) | \text{H}^+(0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{H}^+(x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{H}_2(100 \text{ kPa}) | \text{Pt}(+)$

$$\begin{aligned} E &= \varphi_+ - \varphi_- \\ &= \varphi^\ominus(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg x^2 - \\ &\quad \left\{ \varphi^\ominus(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg (0.10)^2 \right\} \\ &= 0.016 \text{ V} \\ x &= 0.19 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

4.13 判断下列氧化还原反应进行的方向(25 °C 的标准状态下):



解：25℃的标准状态下，可查教材附录 10 得各电对的标准电极电势值，并对比相应标准电极电势的大小。

$$(1) \varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

反应向右进行(正向自发)

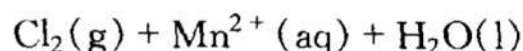
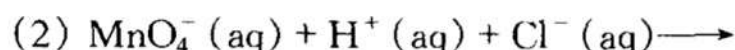
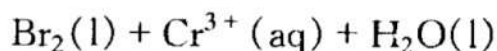
$$(2) \varphi^{\ominus}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) > \varphi^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

反应向左进行(逆向自发)

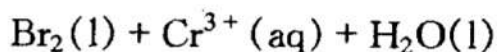
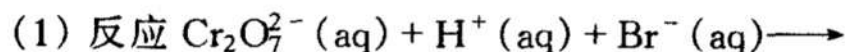
$$(3) \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) < \varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

反应向右进行(正向自发)

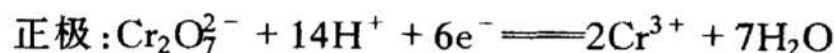
4.14 在 pH=4.0 时，下列反应能否自发进行？试通过计算说明之(除 H^+ 及 OH^- 外，其他物质均处于标准条件下)。



解：pH=4.0 及其他物质均处于标准条件下：



组成原电池：



$$\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = \varphi^{\ominus}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{6}$$

$$\lg \frac{[c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/c^{\ominus}][c(\text{H}^+)/c^{\ominus}]^{14}}{[c(\text{Cr}^{3+})/c^{\ominus}]^2}$$

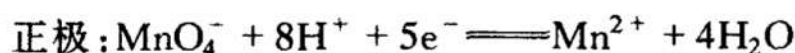
$$= 1.232 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{6} \lg(10^{-4.0})^{14}$$

$$= 0.680 \text{ V}$$

$$\varphi(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.066 \text{ V}$$

因 $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) < \varphi(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$, 故正反应不能自发进行。

(2) 反应 $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ 组成原电池:



$$\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{5} \cdot$$

$$\lg \frac{[c(\text{MnO}_4^-)/c^\ominus][c(\text{H}^+)/c^\ominus]^8}{[c(\text{Mn}^{2+})/c^\ominus]}$$

$$= 1.507 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{5} \lg(10^{-4.0})^8$$

$$= 1.128 \text{ V}$$

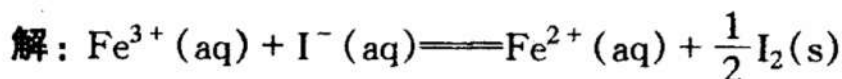
$$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$$

因 $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) < \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, 故正反应不能自发进行。

4.15 计算下列反应的标准平衡常数和所组成的原电池的标准电动势。



又当等体积的 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Fe}^{3+}$ 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{I}^-$ 溶液混合后, 会产生什么现象?



$$E^\ominus = \varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

$$= 0.771 \text{ V} - 0.5355 \text{ V} = 0.236 \text{ V}$$

$$\lg K^\ominus = nE^\ominus / 0.05917 \text{ V}$$

$$= 1 \times 0.236 \text{ V} / 0.05917 \text{ V} = 3.99$$

$$K^{\ominus} = 9.8 \times 10^3$$

当两溶液等体积混合后,离子浓度均变为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,据上述计算, $E > 0$,反应正向进行,溶液由浅黄色转变为棕黄色,并(或)有紫黑色碘沉淀析出。

4.16 由标准钴电极(Co^{2+}/Co)与标准氯电极组成原电池,测得其电动势为 1.64 V ,此时钴电极为负极。已知 $\varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$,问:

- (1) 标准钴电极的电极电势为多少?(不查表)
- (2) 此电池反应的方向如何?
- (3) 当氯气的压力增大或减小时,原电池的电动势将发生怎样的变化?
- (4) 当 Co^{2+} 的浓度降低到 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,原电池的电动势将如何变化?数值是多少?

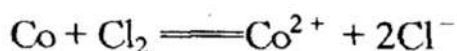
解:(1) 依题意钴电极为负极,氯电极为正极:

$$E^{\ominus} = \varphi_+^{\ominus} - \varphi_-^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$$

$$1.64 \text{ V} = 1.36 \text{ V} - \varphi^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$$

(2) 原电池反应为



$$(3) \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}}{[c(\text{Cl}^-)/c^{\ominus}]^2}$$

当 $p(\text{Cl}_2)$ 增大时, $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 增大,原电池电动势 E 值增大;当 $p(\text{Cl}_2)$ 减小时, $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 减小,原电池电动势 E 值减小。

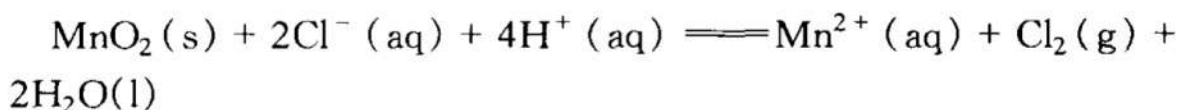
(4) 当 $c(\text{Co}^{2+}) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) &= \varphi^{\ominus}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \{c(\text{Co}^{2+})/c^{\ominus}\} \\ &= -0.28 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg 0.010 = -0.34 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E = \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \varphi(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) \\ = 1.36 \text{ V} - (-0.34 \text{ V}) = 1.70 \text{ V}$$

原电池的电动势增加了 0.06 V。

4.17 从标准电极电势值分析下列反应向哪一方向进行？



实验室中是根据什么原理,采取什么措施,利用上述反应制备氯气的?

解:查教材附录 10 可知, $\varphi^{\ominus}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.224 \text{ V}$, $\varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 27 \text{ V}$ 。 $\varphi^{\ominus}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) < \varphi^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, 故在标准状态下,反应向左进行(正向非自发)。然而 MnO_2 的氧化性受介质酸度的影响较大。从 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电对的半反应式 $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$ 可得出 H^+ 浓度对其电极电势的影响为

$$\varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^{\ominus}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{H}^+)/c^{\ominus}]^4}{[c(\text{Mn}^{2+})/c^{\ominus}]}$$

即 φ 值随 H^+ 浓度的增大而增大,所以实验室用浓盐酸(如 $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)与 MnO_2 在加热条件下反应以增加 MnO_2 的氧化性;与此同时, $c(\text{Cl}^-)$ 的增加及加热使 $p(\text{Cl}_2)$ 降低,均使 $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 减小,增加了 Cl^- 的还原性,使 $\varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) > \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, 反应正向进行。此外,加热还可使反应速率增加。

4.18 用图式表示下列反应可能组成的原电池,并利用标准电极电势数据计算反应的标准平衡常数。



解:原电池图式为:



$$\lg K^{\ominus} = nE^{\ominus}/0.05917\text{ V}$$

$$= n[\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})]/0.05917\text{ V}$$

$$= 2 \times (0.771 - 0.3419)\text{ V}/0.05917\text{ V} = 14.5$$

$$K^{\ominus} = 3 \times 10^{14}$$

▲4.19 为什么 Cu^+ 在水溶液中不稳定, 容易发生歧化反应?
25℃ 时歧化反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 K^{\ominus} 分别是多少?

[提示: 铜的歧化反应为 $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$]

解: 歧化反应 $2\text{Cu}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

查教材附录 10 可知 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.521\text{ V}$

而 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ 得利用 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^+/\text{Cu})$ 与 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{ V}$, 通过计算而得

$$\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = \frac{2 \times 0.3419 - 0.521}{1}\text{ V} = 0.163\text{ V}$$

所以 $E^{\ominus} = \varphi_+^{\ominus} - \varphi_-^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$

$$= 0.521\text{ V} - 0.163\text{ V} = 0.358\text{ V} > 0$$

可见, Cu^+ 在水溶液中不稳定, 容易发生歧化反应。

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -1 \times 96485\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.358\text{ V}$$

$$= -34.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.05917\text{ V}} = \frac{1 \times 0.358\text{ V}}{0.05917\text{ V}} = 6.05$$

$$K^{\ominus} = 1.12 \times 10^6$$

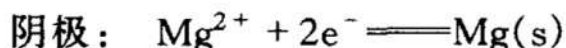
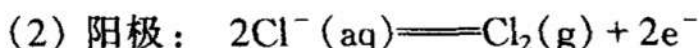
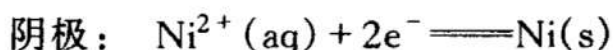
4.20 用两极反应表示下列物质的主要电解产物。

(1) 电解 NiSO_4 溶液, 阳极用镍, 阴极用铁;

(2) 电解熔融 MgCl_2 , 阳极用石墨, 阴极用铁;

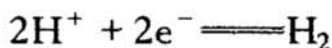
(3) 电解 KOH 溶液, 两极都用铂。

解: (1) 阳极: $\text{Ni}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$



* 4.21 电解镍盐溶液, 其中 $c(\text{Ni}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。如果在阴极上只要 Ni 析出, 而不析出氢气, 计算溶液的最小 pH (设氢气在 Ni 上的超电势为 0.21 V)。

解: 电解镍盐溶液时, 阴极可能发生的反应为



镍的析出电势:

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) &= \varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Ni}^{2+})/c^\ominus \\ &= -0.257 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg 0.10 = -0.29 \text{ V} \end{aligned}$$

氢的析出电势 [$p(\text{H}_2) = p^\ominus$]:

$$\begin{aligned} \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) &= \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg [c(\text{H}^+)/c^\ominus]^2 - \eta(\text{阴}) \\ &= \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg [c(\text{H}^+)/c^\ominus]^2 - 0.21 \text{ V} \\ &= 0.05917 \text{ V} \lg c(\text{H}^+) - 0.21 \text{ V} \end{aligned}$$

为使氢气不析出, 需满足

$$\varphi(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) \geq \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

即 $-0.29 \text{ V} \geq \{0.05917 \text{ V} \lg c(\text{H}^+) - 0.21 \text{ V}\}$

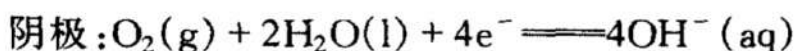
则 $c(\text{H}^+) \leq 0.044 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\lg c(\text{H}^+)/c^\ominus \\ &\geq -\lg 0.044 = 1.36\end{aligned}$$

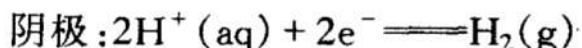
溶液的最小 pH 为 1.36。

4.22 分别写出铁在微酸性水膜中,与铁完全浸没在稀硫酸 ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中发生腐蚀的两极反应式。

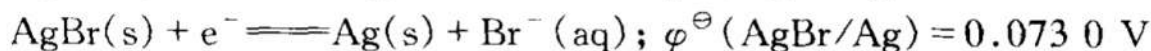
解: 铁在微酸性水膜中发生吸氧腐蚀,电极反应为



铁浸没在稀硫酸中发生析氢腐蚀,电极反应为

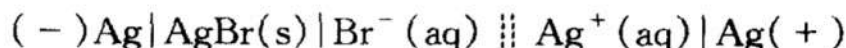


*** 4.23** 已知下列两个电对的标准电极电势如下:



试从 φ^\ominus 值及能斯特方程,计算 AgBr 的溶度积。

解: 若将两电极组成原电池:



电池总反应式为 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgBr(s)}$

该反应的平衡常数为

$$K^\ominus = 1/[c^\ominus(\text{Ag}^+)/c^\ominus][c^\ominus(\text{Br}^-)/c^\ominus] = 1/K_s(\text{AgBr})$$

$$\text{而 } \lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05917 \text{ V}} = \frac{n[\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag})]}{0.05917 \text{ V}}$$

$$= \frac{1 \times (0.7996 - 0.0730) \text{ V}}{0.05917 \text{ V}} = 12.28$$

$$K^\ominus = 1.9 \times 10^{12}$$

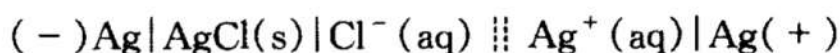
$$K_s(\text{AgBr}) = 5.2 \times 10^{-13}$$

* 4.24 银不能溶于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液, 却可以溶于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HI 溶液, 试通过计算说明之。

[提示: 溶解反应为: $2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AgI}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$, 可从 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 及 $K_s^\ominus(\text{AgI})$, 求出 $\varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$, 再判别]

解法一

设计原电池:



该原电池总反应式为: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$, 反应的平衡常数为

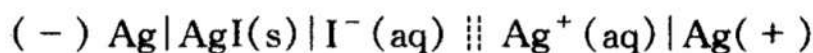
$$K^\ominus = 1/K_s(\text{AgCl}) = 1/1.77 \times 10^{-10} = 5.65 \times 10^9$$

$$\text{又 } \lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05917 \text{ V}} = \frac{n[\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})]}{0.05917 \text{ V}}$$

$$\lg 5.65 \times 10^9 = \frac{1 \times [0.7990 - \varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})]}{0.05917 \text{ V}}$$

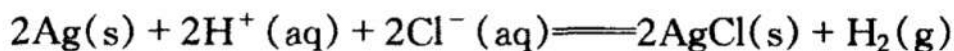
$$\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.222 \text{ V}$$

同理, 设计另一原电池:



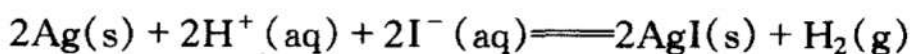
$$\text{得 } \varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0.152 \text{ V}$$

银在盐酸中的溶解反应为



因为 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) < \varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$, 所以银不溶于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液中。

银在 HI 溶液中的溶解反应为



因为 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) > \varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$, 所以银可溶于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

HI 溶液中。

解法二

已知 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$, $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\,0\,\text{V}$,
在 $1.0\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液中:

$$\begin{aligned}c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) &= K_s(\text{AgCl})/c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) \\&= 1.77 \times 10^{-10}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{此时 } \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059\,17\,\text{V}}{1} \lg c(\text{Ag}^+) \\&= 0.799\,0\,\text{V} + 0.059\,17\,\text{V} \lg(1.77 \times 10^{-10}) \\&= 0.222\,\text{V}\end{aligned}$$

因为此条件下, $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) < \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, 所以银不溶于盐酸中。

在 $1.0\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HI 溶液中:

$$\begin{aligned}c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) &= K_s(\text{AgI})/c^{\text{eq}}(\text{I}^-) \\&= 8.51 \times 10^{-17}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{此时 } \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059\,17\,\text{V}}{1} \lg c(\text{Ag}^+) \\&= 0.799\,0\,\text{V} + 0.059\,17\,\text{V} \lg(8.51 \times 10^{-17}) \\&= -0.152\,\text{V}\end{aligned}$$

因为此条件下, $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) > \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$, 所以银可溶于 HI 溶液中。

▲4.25 氢气在锌电极上的超电势 η 与电极上通过的电流密度 j (单位为 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的关系为

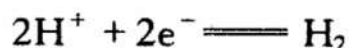
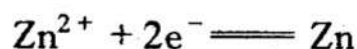
$$\eta = 0.72\,\text{V} + 0.116\,\text{V} \lg j / (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$$

在 298 K 时, 用 Zn 做阴极, 惰性物质做阳极, 电解液浓度为 $0.1\,\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 ZnSO_4 溶液, 设 pH 为 7.0。若要使 $\text{H}_2(\text{g})$ 不与 Zn 同

时析出,应控制电流密度在什么范围内?

[提示:注意分析超电势使氢电极电势增大还是减小。]

解: Zn 作阴极,电解浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的 ZnSO_4 溶液,阴极可能发生的反应为



Zn 的析出电势:

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus \\ &= -0.7618 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg 0.1 \\ &= -0.7914 \text{ V}\end{aligned}$$

H_2 的析出电势 [$p(\text{H}_2) = p^\ominus$]:

$$\begin{aligned}\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) &= \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg [c(\text{H}^+)/c^\ominus]^2 - \eta(\text{阴}) \\ &= 0.05917 \text{ V} \lg 10^{-7} - \eta(\text{阴}) \\ &= -0.4142 \text{ V} - \eta(\text{阴})\end{aligned}$$

为使 $\text{H}_2(\text{g})$ 不与 Zn 同时析出,即 Zn 析出, $\text{H}_2(\text{g})$ 不析出,则要求

$$\begin{aligned}\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) &< \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ -0.4142 \text{ V} - \eta(\text{阴}) &< -0.7914 \text{ V}\end{aligned}$$

即

$$\eta(\text{阴}) > 0.3772 \text{ V}$$

由

$$0.72 \text{ V} + 0.116 \text{ V} \lg j > 0.3772 \text{ V}$$

解得

$$j > 1.1 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

二、解题指导

4.1 是非题

(2) 注意 Fe^{3+} 可氧化 Cu , 因 $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ (参阅 4.18 题); 而 FeCl_2 不能与 Cu 反应, 因 $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 。

(3) 注意 电极电势 φ 是强度性质, 与电极半反应式中化学计量数的选配无关。

(5) 思路 关键是判别离子浓度如何变化, 和这种变化对电动势的影响。后者可利用电池反应及能斯特方程来说明。本题的电池反应和电动势为



$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \frac{c(\text{Cd}^{2+})/c^{\ominus}}{c(\text{Cu}^{2+})/c^{\ominus}}$$

加 Na_2S 因生成难溶的 CdS 使 $c(\text{Cd}^{2+})$ 减小; 加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 使 $c(\text{Cu}^{2+})$ 增大, 都会引起上式中 $\lg c(\text{Cd}^{2+})/c(\text{Cu}^{2+})$ 减小, 而使 E 增大。

实际上是研究离子浓度变化如何影响平衡电势, 即平衡移动问题, 因此也可应用吕·查德里原理判别。从电池反应看, Cu^{2+} 浓度的增大和 Cd^{2+} 浓度的减小都有利于平衡正向移动, 即正向反应的推动力 E 增大。

4.2 选择题

(2) 简析 这是原电池与有关溶液酸性强弱判别的典型综合题。关键在于判定标准氢电极及各备选电极的氢离子浓度的相对大小, 及其对电动势的影响。标准氢电极 $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 明显高于各备选电极, 故备选电极中应选 $c(\text{H}^+)$ 最小的(b), 即浓差电池的浓度差最大, 从而可获得最大电动势。

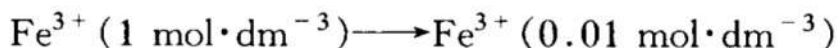
4.3 填空题

(2) 注意 与 4.1(1)题及 4.12 题类似,这也是一种浓差电池。

负极反应 $\text{Fe}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{e}^{-}$

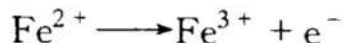
正极反应 $\text{Fe}^{3+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

引论 浓差电池的电池反应总是离子浓度的自发稀释,本题为 Fe^{3+} 浓度的自发稀释。

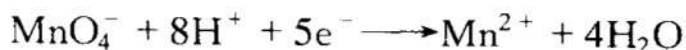


电动势 $E = E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{1} \lg 0.01/1 = 0 - 0.05917 \text{ V} \times (-2) = 0.1183 \text{ V} \approx 0.12 \text{ V}$,说明此浓差电池中 Fe^{3+} 浓度相差 100 倍,产生了可观的浓差电动势(约 0.12 V,若浓度也是精确的,电动势测准 0.1183 V 是不难办到的)。在一定条件下浓差电池有其特殊意义和应用。例如,氧浓差电池在炼钢和炼铜工业中已广泛应用于快速测定钢液和铜液中的氧含量,通过计算机与测氧探头配合实现炼钢过程的自动控制。

4.4 (4) 简析 配平电极反应及氧化还原反应是化学的基本功,也是应用电极电势解释问题的基础,应熟悉之。“配平”既要“原子个数配平”,也要“电荷配平”。还要遵从写离子方程式的规则:将难解离、难溶物质保留分子,其余拆成离子等。本题的负极氧化反应较为简单:



右侧需加 1 个电子来配平电荷。正极的还原反应涉及电对 $\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}$,较为复杂,原则是在酸性条件下进行,两边相差 4 个氧原子,在氧多的 MnO_4^{-} 一边加 8 个 H^{+} ,在氧少的 Mn^{2+} 一边生成 4 个 H_2O 来配平原子,最后高价态一边加 5 个电子以配平电荷,即



4.5 (4) 注意 电池图式是国际通用“语言”,要按规定书写。本题中两个电对因各自处在同一溶液中,所以 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} , Mn^{2+} 与 MnO_4^- 的先后次序是随意的。

4.6 注意 选择氧化剂和还原剂时,不但要化学原理上合理,不会产生副反应及带进其他杂质,还要从实用角度考虑经济性,价廉物美,不会引起分离困难(若实践中要求的话)。例如,若选氧化剂 $\text{F}_2(\text{g})$ 使 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 氧化成 $\text{Cl}_2(\text{g})$,从标准电极电势看完全合理,然而 F_2 遇水,立即将 H_2O 氧化放出 O_2 ,产生副反应,而 Cl^- 氧化的反应则难以进行,故不应采用。

4.7 注意 单从标准电极电势值的大小不能决定某一物质的氧化还原能力及用作原电池的正极或负极,还要考虑溶液中的离子浓度,浓度(或分压)的影响可利用能斯特方程求得。

4.8 引论 利用电化学方法测定平衡常数(如 K_w 、 K_a 、 K_b 、 K_s 等)是常用的科学方法。参阅 4.23 题。

4.10 简析 既可应用电动势的能斯特方程,以配平的氧化还原反应为基础,求出 $\text{pH}=5.00$ 时 $E<0$ 判定为非自发。也可用电极电势的能斯特方程求出若 $\varphi_{\text{氧化剂}} > \varphi_{\text{还原剂}}$,则为自发反应。这时先要将氧化还原反应拆成两个配平的半反应,再考虑 pH 改变对电极电势的影响,本题从电极半反应可知,在酸性条件下, $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 不受 pH 影响,而 $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ 受酸度影响较大(25°C 的标准态时 $\varphi^\ominus = 1.507 \text{ V}$, $\text{pH}=5.00$ 时 $\varphi = 1.03 \text{ V}$)。故如 MnO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等一般都在强酸性介质中呈现强氧化性。

4.13 (1) 引论 此反应($\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$)即为感光胶片的显影反应,亚铁盐是早期的无机显影剂。现一般采用有机显影剂,如米吐尔(硫酸对甲氨基苯酚)、对苯二酚等。

4.14 思路 电池电动势 E 取决于电池总反应的 $\Delta_r G_m$ 值,所以与(配平)总反应式中出现的电解质的浓度有关。 E 值可由能斯特方程(式 4.2)求得。若求得 $\text{pH}=4.0$ 时, $E<0$,则反应不能自发。参阅 4.10 题。

4.15 注意 K^\ominus 只决定于 E^\ominus , 而与电池反应中各物质的浓度无关。

4.17 思路 弄清标准条件与实验室制 Cl_2 条件的差别; 从热力学与动力学两个方面对实验条件进行分析。注意浓盐酸, H^+ 浓度增大(是标准态时的 12 倍)会使 $\varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 增大, Cl^- 浓度增大会使 $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 减小, 从热力学看两者均有利于制 Cl_2 反应; 而加热既有热力学影响——使 $p(\text{Cl}_2)$ 降低, 也有动力学影响——增大反应速率。

4.18 引论 FeCl_3 是广泛使用的蚀刻剂, 此反应即为印刷电路生产中蚀刻铜的反应。

*** 4.21 思路** 无论是原电池还是电解池, 在工作时都有一定的电流通过, 因而都是不可逆过程。可逆进行的原电池则是实现电化学过程的理想标准。超电势 η 是电化学系统偏离平衡的特征参数, 是影响反应速率的重要因素。 H_2 在阴极 Ni 上的超电势是不利于 H^+ 放电的动力学障碍, 所以氢的析出电势为氢的电极电势减去 H_2 的超电势, 即 $\varphi_{\text{析出}} = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) - \eta_{\text{H}_2}$ 。(注意: 析出电势高的物质易在阴极放电!)

*** 4.24 思路** 这是个涉及沉淀、配位和氧化还原稳定性的综合性难题。银不能溶于非氧化性酸(如盐酸、稀硫酸等), 却可溶于氢碘酸(或含有碘化物的非氧化性酸)。由于 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7990 \text{ V}$ 比 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ 大得多, 所以在一般条件下下列反应不能进行:



要使此反应进行的办法可能有两种: 提高 H^+ 浓度和降低 Ag^+ 浓度。

若只提高 H^+ 浓度(其余物质为标准态)使反应自发进行, 则可得

$$E = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$= 0.05917 \text{ V } \lg c(\text{H}^+)/c^\ominus - 0.7990 \text{ V} \geq 0$$

即 $\lg c(\text{H}^+)/c^\ominus \geq 13.50$

所以 $c(\text{H}^+) \geq 3.19 \times 10^{13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

这是不可能实现的浓度。因此欲利用提高酸度的办法以达到实现上述银与非氧化性酸反应的目的,在实际上是办不到的。本题也只规定 $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

降低 Ag^+ 浓度的方法使上述反应自发,可得

$$\begin{aligned} E &= \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \\ &= 0 - [0.7990 \text{ V} + 0.05917 \text{ V } \lg c(\text{Ag}^+)/c^\ominus] \\ &\geq 0 \end{aligned}$$

得 $\lg c(\text{Ag}^+)/c^\ominus \leq -13.50$

所以 $c(\text{Ag}^+) \leq 3.14 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

虽然 $10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 浓度是个极小的数值,但若加入某种沉淀剂使之与 Ag^+ 生成溶解度极小的银化合物,是不难达到的,这样,银的溶解反应就可自发进行了。

若用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸使生成难溶 AgCl 沉淀而使银溶解,则有

$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) &= K_s(\text{AgCl}) \times c^\ominus / [c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-)/c^\ominus] \\ &= 1.77 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

因 $3.14 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \ll 1.77 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 这表明 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液不能溶解金属银。

而用 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HI 溶解 Ag 时, $c(\text{I}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 溶液中 Ag^+ 浓度可降到

$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) &= K_s(\text{AgI}) \times c^\ominus / [c^{\text{eq}}(\text{I}^-)/c^\ominus] \\ &= 8.51 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

因 $8.51 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \ll 3.14 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 这表明 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HI 溶液能溶解银。

^4.25 注意 (1) 从关系式 $\eta = 0.72 \text{ V} + 0.116 \text{ V} \lg j / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$, 知超电势 η 与 $\lg |j|$ 呈线性关系, 说明 η 是在指数项中影响电流密度 j 。另外, 从物理化学可推得电极反应速率正比于电流密度, 超电势主要通过影响活化能垒而影响电极反应速率。(2) 当 298 K , $j = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\eta = 0.72 \text{ V}$ 。(3) 析出电势高的物质优先在阴极放电, 氢超电势会升高其活化能而不利于放电, 所以氢的析出电势应为氢的电极电势减去氢的超电势 η_{H_2} , 即 $\varphi_{\text{析}} = \varphi(\text{H}^+ / \text{H}_2) - \eta_{\text{H}_2}$ 。

第 5 章 物质结构基础

一、习题与习题解答

5.1 是非题(对的在括号内填“+”号,错的填“-”号)

(1) 当主量子数 $n=2$ 时,角量子数 l 只能取 1。 ()

(2) p 轨道的角度分布图为“8”形,这表明电子是沿“8”轨迹运动的。 ()

(3) 多电子原子轨道的能级只与主量子数 n 有关。 ()

解: (1) -; (2) -; (3) -。

5.2 选择题(将所有正确答案的标号填入括号内)

(1) 已知某元素 +2 价离子的电子分布式为

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, 该元素在周期表中所属的分区为 ()

(a) s 区 (b) d 区 (c) ds 区

(d) f 区 (e) p 区

(2) 下列各晶体中熔化时只需要克服色散力的是 ()

(a) HgCl_2 (b) CH_3COOH (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

(d) SiO_2 (e) CHCl_3 (f) CS_2

(3) 下列各分子中,中心原子在成键时以 sp^3 不等性杂化的是 ()

(a) BeCl_2 (b) PH_3 (c) H_2S (d) SiCl_4

(4) 下列各物质的分子间只存在色散力的是 ()

(a) CO_2 (b) NH_3 (c) H_2S (d) HBr

(e) SiF_4 (f) CHCl_3 (g) CH_3OCH_3

(5) 下列各种含氢的化合物中含有氢键的是 ()

- (a) HBr (b) HF (c) CH₄ (d) HCOOH
(e) H₃BO₃

解: (1) c; (2) a, f; (3) b, c; (4) a, e; (5) b, d, e。

5.3 符合下列电子结构的元素, 分别是哪一区的哪些(或哪一种)元素?

- (1) 最外层具有两个 s 电子和两个 p 电子的元素。
(2) 外层具有 6 个 3d 电子和 2 个 4s 电子的元素。
(3) 3d 轨道全充满, 4s 轨道只有 1 个电子的元素。

解: (1) p 区的 C、Si、Ge、Sn、Pb

(2) d 区的 Fe

(3) ds 区的 Cu

5.4 下列各种元素各有哪些主要氧化值? 并各举出一种相应的化合物。

- (1) Cl (2) Pb (3) Mn (4) Cr (5) Hg

解: 以下所列化合物并非唯一解。

(1) Cl	氧化值	-1	+1	+3	+5	+7
	化合物	HCl	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
(2) Pb	氧化值	+2	+4			
	化合物	PbCl ₂	PbO ₂			
(3) Mn	氧化值	+2	+4	+6	+7	
	化合物	MnSO ₄	MnO ₂	K ₂ MnO ₄	KMnO ₄	
(4) Cr	氧化值	+2	+3	+6		
	化合物	CrCl ₂	CrCl ₃	K ₂ CrO ₄		
(5) Hg	氧化值	+1	+2			
	化合物	Hg ₂ Cl ₂	HgCl ₂			

5.5 列表写出外层电子构型分别为 $3s^2$ 、 $2s^2 2p^3$ 、 $3d^{10} 4s^2$ 、 $3d^5 4s^1$ 、 $4d^1 5s^2$ 的各元素的最高氧化值以及元素的名称。

解:

外层电子构型	$3s^2$	$2s^22p^3$	$3d^{10}4s^2$	$3d^54s^1$	$4d^15s^2$
元 素	Mg	N	Zn	Cr	Y
最高氧化值	+2	+5	+2	+6	+3

5.6 填空题

(1) 填充下表

原子序数	原子的外层电子构型	未成对电子数	周期	族	所属区
16					
19					
42					
48					

(2) 下列各物质的化学键中,只存在 σ 键的是____;同时存在 σ 键和 π 键的是_____。

(a) PH_3 (b) 丁二烯 (c) 丙烯腈 (d) CO_2 (e) N_2

解: (1) 填充下表

原子序数	原子的外层电子构型	未成对电子数	周期	族	所属区
16	$3s^23p^4$	2	3	ⅥA	p
19	$4s^1$	1	4	ⅠA	s
42	$4d^55s^1$	6	5	ⅥB	d
48	$4d^{10}5s^2$	0	5	ⅡB	ds

(2) a;b,c,d,e。

▲5.7 元素周期律的本质是什么?有人用下面的话来描述原子结构、元素性质及其在周期表中的位置关系:结构是基础、性质是表现、位置是形式。你以为如何?

解:元素周期律的本质是原子核外电子分布的周期性。用“结构是基础、性质是表现、位置是形式”来描述原子结构、元素性

质及其在周期表中的位置关系有一定的道理。因为元素的基本性质如氧化值、电离能、电负性、化学性质等都与原子的结构密切相关,也呈现明显的周期性变化。而元素周期表则是元素周期律的表现形式。(参阅教材 5.2.3 节及第 6 章)

5.8 写出下列各种离子的外层电子分布式,并指出它们外层电子构型各属何种构型。

- (1) Sn^{2+} (2) Cd^{2+} (3) Fe^{2+} (4) Be^{2+} (5) Se^{2-}
(6) Cu^{2+} (7) Ti^{4+}

解:

离 子	外层电子分布式	外层电子构型
(1) Sn^{2+}	$4d^{10}5s^2$ (或 $5s^2$)	18+2 电子构型
(2) Cd^{2+}	$4s^24p^64d^{10}$	18 电子构型
(3) Fe^{2+}	$3s^23p^63d^6$	9~17 电子构型
(4) Be^{2+}	$1s^2$	2 电子构型
(5) Se^{2-}	$4s^24p^6$	8 电子构型
(6) Cu^{2+}	$3s^23p^63d^9$	9~17 电子构型
(7) Ti^{4+}	$3s^23p^6$	8 电子构型

▲5.9 第二周期元素的第一电离能(数据参见图 5.11),为什么在 Be 和 B,以及 N 和 O 之间出现转折?为什么说电离能除了说明金属的活泼性之外,还可以说明元素呈现的氧化态?[提示:可参阅一般无机化学教材或参考书]

解: 因为 Be 的外层电子构型为 $2s^2$,是全充满状态;而 N 的外层电子构型为 $2s^22p^3$,其中 p 轨道是半充满状态,这两种状态都比较稳定,从稳定状态电离一个电子较难,需要较大的能量,因此 Be 的第一电离能大于 B,N 的第一电离能大于 O。电离能的大小反映原子得失电子的难易,因此可说明金属的活泼性(参阅无机化学教材),从元素的原子电离能表可见,如钠的第 I 电离能较低,为 5.139 eV,而第 II 电离能突跃地升高,为 47.286 eV,表明 Na 易失

去一个电子,成+1价离子;镁的第Ⅰ、第Ⅱ电离能较低,而第三电离能突跃地升高,表明镁易失去2个电子,第三个电子难失去,只形成+2价离子。因此电离能还可说明元素通常呈现的氧化态。

5.10 下列化合物晶体中既存在有离子键又有共价键的是哪些?

(1) NaOH (2) Na₂S (3) CaCl₂ (4) Na₂SO₄ (5) MgO

解: (1); (4)

* 5.11 甲烷与氧气燃烧时,其反应式如下:



试用键能数据,估算该反应在 298.15 K 时的标准摩尔焓变。

解: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &\approx \sum E_{\text{反应物}} - \sum E_{\text{生成物}} \\ &= 4E(\text{C} - \text{H}) + 2E(\text{O} = \text{O}) - 2E(\text{C} = \text{O}) - 4E(\text{H} - \text{O}) \\ &= (4 \times 413 + 2 \times 498 - 2 \times 803 - 4 \times 463) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -810 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

5.12 试写出下列各化合物分子的空间构型,成键时中心原子的杂化轨道类型以及分子的电偶极矩(是否为零)。

(1) SiH₄ (2) H₂S (3) BCl₃ (4) BeCl₂ (5) PH₃

解:

化合物	分子空间构型	中心原子杂化轨道类型	分子电偶极矩
(1) SiH ₄	正四面体形	sp ³ 杂化	μ = 0
(2) H ₂ S	V 字形	不等性 sp ³ 杂化	μ > 0
(3) BCl ₃	平面三角形	sp ² 杂化	μ = 0
(4) BeCl ₂	直线形	sp 杂化	μ = 0
(5) PH ₃	三角锥形	不等性 sp ³ 杂化	μ > 0

5.13 比较并简单解释 BBr_3 与 NCl_3 分子的空间构型。

解：因为分子的空间构型取决于中心原子轨道的杂化类型。在成键过程中， BBr_3 分子中的中心原子 B 以 sp^2 杂化，而 NCl_3 分子中中心原子 N 则以 sp^3 不等性杂化，故分子 BBr_3 空间构型为平面三角形，而分子 NCl_3 的空间构型为三角锥形。

5.14 下列各物质的分子之间，分别存在何种类型的分子间作用力？

(1) H_2 (2) SiH_4 (3) CH_3COOH (4) CCl_4 (5) HCHO

解：

分 子	分子间作用力的类型
(1) H_2	色散力
(2) SiH_4	色散力
(3) CH_3COOH	色散力、诱导力、取向力、氢键
(4) CH_4	色散力
(5) HCHO	色散力、诱导力、取向力

5.15 乙醇和二甲醚(CH_3OCH_3)的组成相同，但前者的沸点为 78.5°C ，而后者的沸点为 -23°C 。为什么？

解：乙醇和二甲醚为同分异构体，同属极性分子。但乙醇分子间因除存在色散力、取向力和诱导力外，还存在氢键，因此其沸点高于二甲醚。

5.16 下列各物质中哪些可溶于水？哪些难溶于水？试根据分子的结构，简单说明之。

- | | |
|----------------------------------|---|
| (1) 甲醇(CH_3OH) | (2) 丙酮(CH_3COCH_3) |
| (3) 氯仿(CHCl_3) | (4) 乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) |
| (5) 甲醛(HCHO) | (6) 甲烷(CH_4) |

解：(1) 甲醇可与水无限互溶， CH_3OH 为极性分子，与 H_2O 具有相似官能团—OH，并能与 H_2O 形成氢键。

(2) 丙酮可溶于水, CH_3COCH_3 为极性分子, 酮中羰基氧可与 H_2O 形成氢键。

(3) 氯仿难溶于水, CHCl_3 为弱极性分子。

(4) 乙醚可溶于水, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 为极性分子, 其中氧可与 H_2O 形成氢键。

(5) 甲醛可溶于水, HCHO 为极性分子, 醛中羰基氧可与 H_2O 形成氢键。

(6) 甲烷不溶于水, CH_4 为非极性分子。

5.17 判断下列各组中两种物质的熔点高低。

(1) NaF 、 MgO (2) BaO 、 CaO (3) SiC 、 SiCl_4 (4) NH_3 、 PH_3

解: 熔点高低对比:

(1) $\text{MgO} > \text{NaF}$ [因离子晶体的熔点与晶体的晶格能大小有关。晶格能 $E_L \propto |z_+ \cdot z_-| / (r_+ + r_-)$, 晶格能越大, 离子晶体越稳定, 其熔点也越高。 MgO 和 NaF 均属离子晶体, MgO 中各离子的电荷数多于 NaF , 且其离子半径小于 NaF 中各离子的半径, 因此 MgO 的晶格能大于 NaF 的晶格能, MgO 的熔点更高。]

(2) $\text{CaO} > \text{BaO}$ [因 CaO 和 BaO 均为离子晶体, 二者离子的电荷数相同, 但 $r_{\text{Ca}^{2+}} < r_{\text{Ba}^{2+}}$, 因此 CaO 的晶格能大于 BaO 的晶格能, CaO 的熔点更高。]

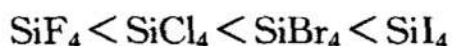
(3) $\text{SiC} > \text{SiCl}_4$ [因为 SiC 属原子晶体, 晶体微粒间以较强的共价键相结合。而 SiCl_4 属于分子晶体, 分子间以较弱的分子间力相互作用。因此 SiC 的熔点高于 SiCl_4 。]

(4) $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$ [因为虽然 NH_3 、 PH_3 同属分子晶体, 但 NH_3 分子间除存在分子间力外还有氢键, 因此 NH_3 的熔点更高。]

5.18 试判断下列各组物质熔点的高低顺序, 并作简单说明。

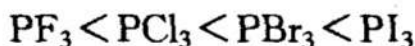
(1) SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 (2) PF_3 、 PCl_3 、 PBr_3 、 PI_3

解: (1) 熔点的高低顺序:



因为同类型分子晶体化合物,非极性分子间的色散力随相对分子质量增大而增大,熔点因而增高。

(2) 熔点的高低顺序:



原因与(1)类似,但三卤化磷为极性分子,熔融时要克服取向力、诱导力和色散力,不过三种力以色散力为主,色散力随相对分子质量增大而增大。

5.19 试判断下列各种物质各属何种晶体类型,并写出熔点从高至低的顺序。

(1) KCl (2) SiC (3) HI (4) BaO

解: 熔点从高至低的顺序:

(2) SiC (4) BaO (1) KCl (3) HI

原子晶体 离子晶体 离子晶体 分子晶体

▲5.20 自从超分子化学创始人 J.M. Lehn 于 1987 年获诺贝尔化学奖以来,超分子化学已经成为热门的研究课题。请回答超分子的主要特征是什么? 超分子体系中的“非共价键作用”主要指的是哪些作用力?

[提示:参阅胡英主编.《物理化学》(中册)(第四版). 高等教育出版社,1999 年]

解: 超分子的主要特征是:自组装、自组织和自复制。超分子体系中的“非共价键作用”主要指的是静电作用、氢键、范德华作用和疏水作用等分子间力。

二、解 题 指 导

5.1 是非题

(1) 注意 n 确定后, l 值就确定了。 $n=2$, l 取 0, 1, 共 n 个

即 2 个值。

(2) 注意 电子运动不同于宏观物体运动无轨迹可言,只能用“概率”来描述。

5.2 选择题

(1) 思路 该元素原子外层电子构型是 $3d^{10}4s^2$, 属 ds 区。

(2) 简析 晶体中只存在色散力的肯定是非极性分子形成的分子晶体。(a) $HgCl_2$ 与 (f) CS_2 均为直线性构型、结构对称的非极性分子。应特别注意 (c) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ (二乙醚) 属不对称结构, 可看作水中氢被乙基所取代而得, 其中氧采用不等性 sp^3 杂化轨道成键。而 SiO_2 等几个典型的原子晶体应记住。

(4) 简析 只存在色散力的分子一定是非极性分子。要利用结构和化学知识判别备选分子(尤其是多原子分子)的杂化类型及结构, 以确定分子的极性。其中 (a) CO_2 及 (e) SiF_4 为结构对称的非极性分子。(g) CH_3OCH_3 甲醚类似 5.2(2) 中的乙醚, 属极性分子。

(5) 注意 判断分子间是否有氢键, 必须明确其分子结构。 $X-H\cdots Y$ 典型的氢键中, X 与 Y 应该是 F、O 或 N 原子。本题 H_3BO_3 分子按结构可写成 $B(OH)_3$, 表示 B 上连有 3 个 $-O-H$ 键。

5.3 简析 应该不查书本, 熟悉原子的外层电子构型与周期系(周期、族、区)的关系。

5.6 (1) 简析 应熟悉原子外层电子构型、近似能级图及其与原子所在周期、区和族的关系。这是了解周期系和应用周期表的基础。

(2) 注意 两个原子间以共价单键结合的, 此键一定是 σ 键。有重键的, 除一个 σ 键外, 其余一般均为 π 键。其中 CO_2 的结构可看成 $O=C=O$; 丙烯腈的结构为 $CH_2=CH-C\equiv N$ 。

5.8 注意 ① 原子失去电子的次序不同于电子填充的次序。② 金属失电子变成正离子时一般均少了一个电子层。③ 有

许多离子可以具有相同的(外层)电子分布式,而没有两种原子会具有相同的电子分布式。④ 离子的外层电子构型类型(参阅教材表 5.10)一般可分为:外层 2 电子、8 电子、9~17 电子、18 电子、18+2 电子等五类。

▲5.9 思路 元素的第一电离能 I_1 是金属活泼性一种衡量尺度。同一主族自上而下 I_1 依次减小,金属性增强。同一周期从左到右总趋势 I_1 逐渐增大金属性减弱,但电离能有些曲折变化,这与它们的电子构型及洪特规则有关。元素各级电离能的相对差别可说明其氧化态。电离能是元素最基本和最重要的性质之一,可从原子的发射光谱推算出来。

5.10 注意 许多既存在离子键又有共价键的晶体如 NaOH、 Na_2SO_4 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等属于离子晶体,其中含有复杂的阴离子或阳离子。这些复杂离子内往往靠共价键结合。

引论 配价键属于共价键吗?它与一般共价键有何差别?
[解:配价键也是由共用电子形成的共价键,只是其共用电子对是由一个原子单独提供与另一个有空轨道的原子共用,即与一般共价键比较只是其形成过程不同。例如 $\text{H}^+ + :\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+$,已与 H 原子形成 3 个共价键的 N 原子尚有一对孤对电子可提供,以与有空轨道的 H^+ 离子形成配价键,但一旦形成后 NH_4^+ 离子的 4 个 N—H 就完全等价、分不出差别了。配价键普遍存在于配合物中。]

*** 5.11 引论** 试从键能数据估算 1 m^3 天然气(设 100% CH_4)燃烧的发热量。并与 1.3.3 节甲烷的热值进行比较。

[解:需分三步计算,第一步按 $1 \text{ mol CH}_4(\text{g})$ 燃烧生成 $2 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$,求得 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -810 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (已如 5.11 题解所述,此从略)。第二步再考虑完全燃烧产物按规定应为液态 H_2O ,已知水的蒸发热为 $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 放热 $2 \times 40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,即

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^\ominus(298\text{ K}) &= (-810 - 2 \times 40.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -891.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

热值(CH_4 的摩尔质量为 $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\begin{aligned}\Delta_c h^\ominus(298\text{ K}) &= (-891.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) / (16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -55.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \\ &= -55.7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

第三步进行有关单位的换算, 1 m^3 天然气, 按 100% CH_4 , 25°C 的标准态计含 CH_4 :

$$\begin{aligned}n &= pV/RT \\ &= (100 \text{ kPa}) \times (1 \text{ m}^3) / (8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (298.15 \text{ K}) \\ &= 40.34 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$m = 40.34 \text{ mol} \times 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 645.44 \text{ g} \approx 0.645 \text{ kg}$$

所以 1 m^3 天然气的发热量为

$$55.7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.645 \text{ kg} = 35.9 \text{ MJ}$$

其中第一与第二步不能合成一步是因为利用键能估算反应热, 只适用于气相反应, 所以生成物只能是气态水。此估算值与 1.3.3 节利用标准热力学函数(此法较精确)求得的甲烷热值很接近。]

5.12 简析 利用中心原子在周期表中所在的族数及成键数, 判断简单分子的杂化轨道类型, 并进而判断分子的极性是十分有用的。本题要注意 SiH_4 、 PH_3 与 H_2S 虽分子类型不同, 中心原子却都以 sp^3 杂化轨道成键, 当然由于 P 与 S 分别有一对与两对孤对电子未用于成键, 所以属 sp^3 不等性杂化。另外, BCl_3 与 PH_3 分子类型相同, 却由于中心原子 B 与 P 分属周期表 III A 与 V A 族, B 的 3 个价电子全部用于成键, P 却保留了一对孤对电子, 致 B 以 sp^2 杂化轨道成键, 而 P 却以 sp^3 不等性杂化轨道成键。还需注意杂化轨道类型与空间构型的一一对应关系, 参阅教材表 5.7。

5.14 注意 先判断分子是否有极性,从而确定范德华力的种类。对含有 F—H、O—H 或 N—H 的分子要注意分子间作用力

还包含有氢键。甲醛 $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ 分子间不形成氢键。

5.18 思路 首先判别晶体类型,对于分子晶体再判断分子是否有极性,确定有几种作用力,然后抓住主要矛盾(如分子间力一般以色散力为主)比较作用力的大小,即可判断熔点的高低顺序。 SiX_4 属 sp^3 等性杂化的非极性分子,只有色散力;三卤化磷 PX_3 属 sp^3 不等性杂化的极性分子,取向力、诱导力和色散力中以色散力为主,所以两列化合物的熔点均是随摩尔质量的增加而升高。

5.20 简析 超分子有三个重要特征:自组装、自组织、自复制。超分子是由多个分子通过非共价键作用而形成的功能体系。这里的“非共价键作用”望文生义,包括除共价键以外的多种作用力,主要有静电作用、氢键、范德华力以及疏水作用等。如生物超分子 DNA(参阅教材 8.2.2 节及 8.2.3 节)是由两条互补的 DNA 单链,通过互相之间的识别和作用(如碱基 A 与 T、G 与 C 严格的互补配对),自组装成稳定的 DNA 双螺旋结构。生物体依靠负熵输入提高系统的有序性。有机体赖负熵为生(参阅教材第 2 章选读材料)。

第6章 元素化学与无机材料

一、习题与习题解答

6.1 是非题(对的在括号内填“+”号,错的填“-”号)

(1) 就主族元素单质的熔点来说,大致有这样的趋势:中部熔点较高,而左右两边的熔点较低。 ()

(2) 半导体和绝缘体有十分类似的能带结构,只是半导体的禁带宽度要窄得多。 ()

(3) 在金属电动序中位置越前的金属越活泼,因而也一定越容易遭受腐蚀。 ()

(4) 铝和氯气分别是较活泼的金属和活泼的非金属单质,因此两者能作用形成典型的离子键,固态为离子晶体。 ()

(5) 活泼金属元素的氧化物都是离子晶体,熔点较高;非金属元素的氧化物都是分子晶体,熔点较低。 ()

(6) 同族元素的氧化物 CO_2 与 SiO_2 ,具有相似的物理性质和化学性质。 ()

(7) 在配离子中,中心离子的配位数等于每个中心离子所拥有的配位体的数目。 ()

(8) 共价化合物呈固态时,均为分子晶体,因此熔点、沸点都低。 ()

解: (1) +; (2) +; (3) -; (4) -;
(5) -; (6) -; (7) -; (8) -。

6.2 选择题(将正确答案的标号填入括号内)

(1) 在配制 SnCl_2 溶液时,为了防止溶液产生 Sn(OH)Cl 白色

沉淀,应采取的措施是 ()

(a) 加碱 (b) 加酸 (c) 多加水 (d) 加热

(2) 下列物质中熔点最高的是 ()

(a) SiC (b) SnCl₄ (c) AlCl₃ (d) KCl

(3) 下列物质中酸性最弱的是 ()

(a) H₃PO₄ (b) HClO₄ (c) H₃AsO₄ (d) H₃AsO₃

(4) 能与碳酸钠溶液作用生成沉淀,而此沉淀又能溶于氢氧化钠溶液的是 ()

(a) AgNO₃ (b) CaCl₂ (c) AlCl₃ (d) Ba(NO₃)₂

(5) +3 价铬在过量强碱溶液中的存在形式为 ()

(a) Cr(OH)₃ (b) CrO₂⁻ (c) Cr³⁺ (d) CrO₄²⁻

(6) 下列物质中具有金属光泽的是 ()

(a) TiO₂ (b) TiCl₄ (c) TiC (d) Ti(NO₃)₄

(7) 易于形成配离子的金属元素是位于周期表中的 ()

(a) p 区 (b) d 区和 ds 区 (c) s 区和 p 区 (d) s 区

(8) 在配离子 [PtCl₃(C₂H₄)]⁻ 中,中心离子的氧化值是

()

(a) +3 (b) +4 (c) +2 (d) +5

(9) 用于合金钢中的合金元素可以是 ()

(a) 钠和钾 (b) 钼和钨 (c) 锡和铅 (d) 钙和钡

(10) 超导材料的特性是它具有 ()

(a) 高温下低电阻 (b) 低温下零电阻

(c) 高温下零电阻 (d) 低温下恒定电阻

▲(11) 骗子用铜锌合金制成的假金元宝欺骗百姓。你认为下列方法中不易区别其真伪的是 ()

(a) 测定密度 (b) 放入硝酸中

(c) 放入盐酸中 (d) 观察外观

解: (1) b; (2) a; (3) d; (4) c; (5) b; (6) c;

(7) b; (8) c; (9) b; (10) b; (11) d。

6.3 填空题

(1) 熔点较低的金属元素分布在周期表的____区和____区；用作低熔合金的元素主要有____、____、____和____等(填入相应元素符号)。

(2) _____叫做单齿配体,例如_____; _____叫做多齿配体,例如_____。

(3) 填写下表

单质特性	化学符号	原子的外层电子分布式
最难熔的金属		
最硬的金属		
熔点最低的金属		
导电性最佳的金属		

(4) _____和_____是较常用的半导体元素。_____
和_____是半导体的两种载流子。

解: (1) s 区; II B 及 p 区; Sn、Hg、Pb、Bi。

(2) 每一个配体只能提供一个配位原子的配体; NH_3 ; 每一个配体含有两个或两个以上配位原子的配体; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。

(3)

单质特性	化学符号	原子的外层电子分布式
最难熔的金属	W	$5d^46s^2$
最硬的金属	Cr	$3d^54s^1$
熔点最低的金属	Hg	$5d^{10}6s^2$
导电性最佳的金属	Ag	$4d^{10}5s^1$

(4) Si, Ge; 电子, 空穴。

6.4 比较第 IV 主副族元素单质碳(金刚石)和钛:

(1) 原子的外层电子构型 (2) 元素的电负性(相对大小)

(3) 晶体类型

(4) 熔点

(5) 硬度

(6) 常温时的氧化还原性

解:

单 质	原子外层 电子构型	元素电负性	晶体类型	熔点	硬度	常温下氧化 还原性
金刚石	$2s^2 2p^2$	较大	原子晶体	较高	较大	化学惰性
钛	$3d^2 4s^2$	较小	金属晶体	较低	较小	具还原性

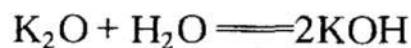
6.5 写出钾与氧气作用分别生成氧化物、过氧化物以及超氧化物的三种反应的化学方程式以及这些生成物与水反应的化学方程式。

解: 生成氧化物 $4K + O_2 \rightleftharpoons 2K_2O$

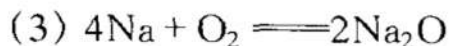
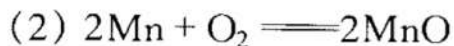
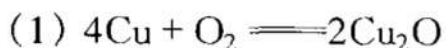
生成过氧化物 $2K + O_2 \rightleftharpoons K_2O_2$

生成超氧化物 $K + O_2 \rightleftharpoons KO_2$

生成物与水的反应分别为



6.6 利用标准热力学函数分别估算下列反应在873 K时的 $\Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K})$ 值, 然后比较 Cu、Mn 和 Na 在该温度下与 O_2 结合能力的强弱。并将此顺序与 Cu、Mn、Na 于室温条件在水溶液中的还原性强弱作一比较。从中可得到什么启示。



① 本书为简便计, 用分子式后的“ \uparrow ”和“ \downarrow ”, 分别表示产生气体和生成沉淀。



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad 0 \quad -168.6$$

$$S_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 33.150 \quad 205.138 \quad 93.14$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= 2 \times (-168.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -337.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= (2 \times 93.14 - 4 \times 33.150 - \\ &\quad 205.138) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -151.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) \\ &= -337.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 873 \text{ K} \times \\ &\quad (-151.46 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -205 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0 \quad 0 \quad -385.22$$

$$S_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 32.01 \quad 205.138 \quad 59.71$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= 2 \times (-385.22) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -770.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= (2 \times 59.71 - 2 \times 32.01 - \\ &\quad 205.138) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -149.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) &\approx -770.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 873 \text{ K} \times \\ &\quad (-149.74 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -640 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \quad & 4\text{Na(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Na}_2\text{O} \\
 \Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \quad 0 \quad \quad 0 \quad \quad -414.22 \\
 S_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & \quad 51.21 \quad \quad 205.138 \quad \quad 75.06 \\
 \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= 2 \times (-414.22) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -828.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= (2 \times 75.06 - 4 \times 51.21 - \\
 &\quad 205.138) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= -259.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 \Delta_r G_m^\ominus(873 \text{ K}) &\approx -828.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 873 \text{ K} \times \\
 &\quad (-259.86 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= -602 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

因此,在 873 K 时与 O_2 结合能力强弱顺序为: $\text{Mn} > \text{Na} > \text{Cu}$ 。

金属在室温时水溶液中的还原性强弱可用标准电极电势来衡量:

$$\begin{aligned}
 \varphi^\ominus(\text{Cu}^+ / \text{Cu}) &= 0.521 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) = -1.185 \text{ V}, \\
 \varphi^\ominus(\text{Na}^+ / \text{Na}) &= -2.71 \text{ V}
 \end{aligned}$$

因而,在水溶液中还原性强弱的顺序为: $\text{Na} > \text{Mn} > \text{Cu}$ 。

可见金属在高温时与在室温水溶液中的还原能力不同,氧化产物及形态也不同。

6.7 写出(1) 锌与稀硫酸;(2) 铜与浓硝酸;(3) 金与王水反应的化学方程式,并指出这些酸中起氧化作用以及起配位作用的元素。

解: (1) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$ (起氧化作用的元素为 H)

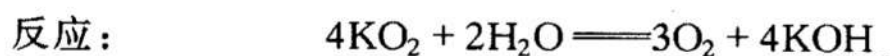
(2) $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{浓}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (起氧化作用的元素为 N)

(3) $\text{Au} + \text{HNO}_3(\text{浓}) + 4\text{HCl}(\text{浓}) \rightleftharpoons \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (起氧化作用的元素为 N;起配位作用的元素为 Cl)

6.8 金属的超氧化物是固体储氧物质,它与水反应生成的氧气可模拟为空气成分供人体呼吸用。试通过计算说明 100 g 超氧化钾与水完全反应生成的氧气在标准状态与体温(37.0 ℃)条件下可维持人体呼吸多长时间?(设人体呼吸时每分钟需空气 8.0 dm³,不考虑水蒸气分压的影响,不计入人体呼出的 CO₂ 与 KOH 作用生成的 O₂ 量。)

解: 100 g KO₂ 的物质的量为:

$$n(\text{KO}_2) = 100 \text{ g} / 71.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.41 \text{ mol}$$



产生 O₂ 的物质的量为: $n(\text{O}_2) = 1.41 \text{ mol} \times \frac{3}{4} = 1.06 \text{ mol}$

$$\begin{aligned} V(\text{O}_2) &= n(\text{O}_2)RT/p \\ &= 1.06 \text{ mol} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \\ &\quad (273.15 + 37.0) \text{ K} / 100000 \text{ Pa} \\ &= 0.0273 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

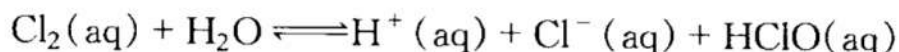
可模拟为空气的体积为(以空气中含 O₂ 21% 计):

$$V(\text{空气}) = V(\text{O}_2) / 0.21 = 0.0273 \times 10^3 \text{ dm}^3 / 0.21 = 130 \text{ dm}^3$$

故可供人体呼吸时间:

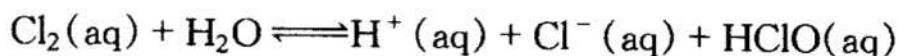
$$t = 130 \text{ dm}^3 / 8.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 16 \text{ min}$$

* **6.9** 25 ℃ 时氯气溶于水(溶解度为 0.090 mol·dm⁻³)发生下列反应:



其标准平衡常数 $K^\ominus = 4.2 \times 10^{-4}$ 。求在此温度下饱和氯水溶液中 H⁺、Cl⁻ 离子的浓度各是多少?

解: 设 25 ℃ 时饱和氯水溶液中 H⁺ 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



平衡时浓度 mol·dm ⁻³	0.090 - x	x	x	x
-------------------------------	-----------	---	---	---

$$K^{\ominus} = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) \cdot c^{\text{eq}}(\text{HClO})}{c^{\text{eq}}(\text{Cl}_2)}$$

$$4.2 \times 10^{-4} = x^3 / (0.090 - x)$$

近似解得 $x = 0.034$, 所以

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) = 0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

用逐步逼近法解得

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) = 0.029 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

6.10 比较下列各项性质的高低或大小次序。

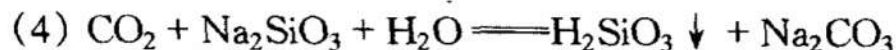
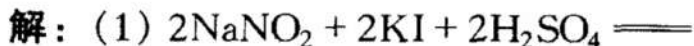
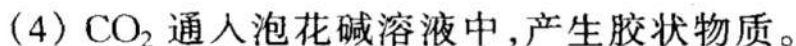
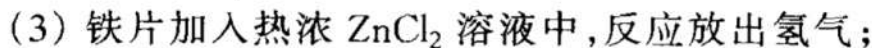
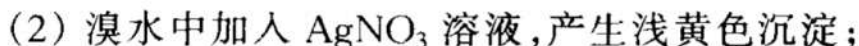
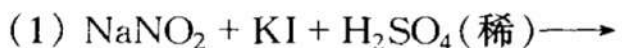
- (1) SiO_2 、 KI 、 FeCl_3 、 FeCl_2 的熔点;
- (2) 金刚石、石墨、硅的导电性;
- (3) SiC 、 CO_2 、 BaO 晶体的硬度。

解: (1) 熔点: $\text{SiO}_2 > \text{KI} > \text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3$

(2) 导电性: 石墨 $>$ 硅 $>$ 金刚石

(3) 硬度: $\text{SiC} > \text{BaO} > \text{CO}_2$

6.11 完成并配平下列化学方程式(均指在水溶液中的反应)。



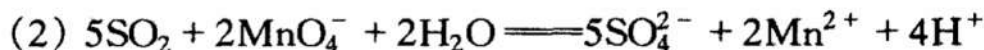
6.12 写出下列反应的现象及配平的离子方程式:

(1) 将 H_2S 通入酸化的重铬酸钾溶液中;

(2) 将 SO_2 通入酸化的高锰酸钾溶液中。



现象: 溶液由橙色变为蓝绿色, 并有浅黄色沉淀产生。



现象: 溶液紫红色褪去。

6.13 指出下列物质中哪些是氧化物、过氧化物或超氧化物?

(1) Na_2O_2 (2) KO_2 (3) RbO_2 (4) SrO_2

(5) SnO_2 (6) CrO_3 (7) Mn_2O_7

解: 氧化物: (5) SnO_2 (6) CrO_3 (7) Mn_2O_7

过氧化物: (1) Na_2O_2 (4) SrO_2

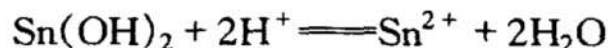
超氧化物: (2) KO_2 (3) RbO_2

6.14 下列各氧化物的水合物中, 哪些能与强酸溶液作用? 哪些能与强碱溶液作用? 写出反应的化学方程式。

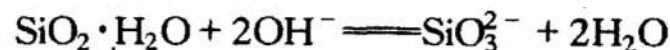
(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (2) AgOH (3) $\text{Sn}(\text{OH})_2$

(4) $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) $\text{Cr}(\text{OH})_3$

解: (1)、(2)、(3)、(5) 物质能与强酸作用:

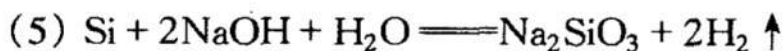
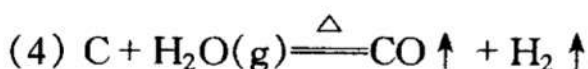
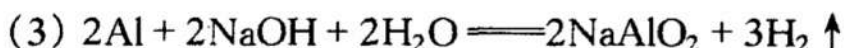


(3)、(4)、(5) 物质能与强碱作用:



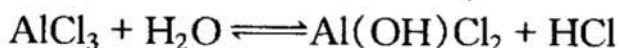


6.15 下列反应都可以产生氢气:(1) 金属与水;(2) 金属与酸;(3) 金属与碱;(4) 非金属单质与水蒸气;(5) 非金属单质与碱。试各举一例,并写出相应的化学方程式。



6.16 渗铝剂 AlCl_3 和还原剂 SnCl_2 的晶体均易潮解,主要是因为均易与水反应。试分别用化学方程式表示之。要把 SnCl_2 晶体配制成溶液,如何配制才能得到澄清的溶液?

解: AlCl_3 与水反应:

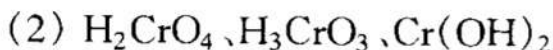
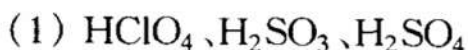


SnCl_2 与水反应:



配制 SnCl_2 溶液时,先将 SnCl_2 晶体溶于适量浓盐酸中,然后再用水稀释至所需浓度。

6.17 比较下列各组化合物的酸性,并指出你所依据的规律?



解: (1) 酸性强弱: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_3$

依据: 同周期各族元素最高价态氧化物的水合物,从左到右酸

性增强;同一元素形成不同价态的氧化物的水合物,一般高价态的酸性比低价态的强。

(2) 酸性强弱: $\text{H}_2\text{CrO}_4 > \text{H}_3\text{CrO}_3 > \text{Cr}(\text{OH})_2$

依据:同一元素的不同价态氧化物的水合物,一般高价态的酸性比低价态的强。

6.18 指出下列配位化合物中心离子的氧化值和配位数,以及配离子的电荷数。

(1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

(2) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

(3) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

(4) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

解:

配 合 物	中心离子的氧化值	配位数	配离子电荷数
(1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	+ 2	4	+ 2
(2) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	+ 4	6	- 2
(3) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	+ 1	2	- 3
(4) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	+ 3	6	- 3

6.19 命名下列配合物,并指出中心离子及其氧化值。

(1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

(2) $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$

(3) $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$

(4) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

(5) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$

(6) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

解: (1) 二氯化六氨合钴(II)

(2) 四硫氰合钴(II)酸钾

(3) 六氟合硅(IV)酸钠

(4) 四羟基合锌(II)酸钾

(5) 氯化一氯·五氨合钴(II)

(6) 二氯·二氨合铂(II)

6.20 下列物质中,哪些是螯合物? 哪些是羰合物?

(1) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

(2) $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$

(3) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{edta})]$

(4) $\text{Ni}(\text{CO})_4$

(5) $\text{Mo}(\text{CO})_6$

解: $K_6[Cu(P_2O_7)_2]$ 和 $Na_2[Fe(edta)]$ 是螯合物; $Ni(CO)_4$ 和 $Mo(CO)_6$ 是羰合物。

▲6.21 碳酸盐受热均易分解。试用热力学数据, 估算 $BaCO_3(s)$ 在标准条件下的热分解温度。并联系例 2.3, 比较第 II 主族元素钙与钡的碳酸盐, 何者热稳定性更好。已知热分解反应 $BaCO_3(s) = BaO(s) + CO_2(g)$

解: $BaCO_3(s) = BaO(s) + CO_2(g)$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -1216.3 \quad -553.5 \quad -393.509$$

$$S_m^\ominus(298\text{ K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad 112.1 \quad 70.42 \quad 213.74$$

先求得

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K}) = 269.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(298\text{ K}) = 172.1\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

则在标准态时 $BaCO_3(s)$ 的热分解温度为

$$\begin{aligned} T &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K})/\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) \\ &= 269.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/172.1 \times 10^{-3}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 1.565 \times 10^3\text{ K} \end{aligned}$$

由教材例 2.3 可知, $CaCO_3(s)$ 在标准态时的热分解温度为 1110.4 K, 可见与之相比, $BaCO_3(s)$ 的热稳定性更好。(规律为: II A 族元素碳酸盐, 自上而下热稳定性增强, 即 $BaCO_3 > SrCO_3 > CaCO_3 > MgCO_3 > BeCO_3$)

6.22 下列各组内的物质能否一起共存? 若不能共存, 则说明原因, 并写出有关的化学方程式(未注明状态的均指水溶液)。

(1) Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 与 $Sn(s)$ (2) $Na_2O_2(s)$ 与 $H_2O(l)$

(3) $NaHCO_3$ 与 $NaOH$ (4) NH_4Cl 与 $Zn(s)$

(5) $NaAlO_2$ 与 HCl (6) $NaAlO_2$ 与 $NaOH$

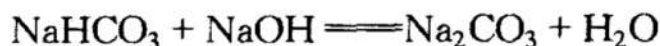
(7) $\text{BiCl}_3(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

解: (1) Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 与 $\text{Sn}(\text{s})$ 不能共存, $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+}$

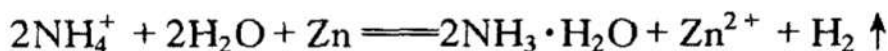
(2) $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 不能共存,



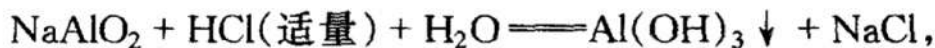
(3) NaHCO_3 与 NaOH 不能共存,



(4) NH_4Cl 与 $\text{Zn}(\text{s})$ 不能共存,

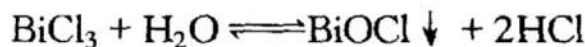


(5) NaAlO_2 与 HCl 不能共存,



(6) NaAlO_2 与 NaOH 可共存

(7) $\text{BiCl}_3(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 不能共存,



6.23 列举具有下列性能的化合物各2~3种,并写出这些物质(或主要组分)的分子式或化学式。

- | | | |
|-----------|------------|----------|
| (1) 熔点很高 | (2) 硬度很大 | (3) 碱性很强 |
| (4) 酸性很强 | (5) 很易与水反应 | (6) 很易挥发 |
| (7) 溶解度很小 | (8) 强氧化性 | |

解: 本题非唯一解

(1) 熔点很高: SiC , SiO_2 , BN

(2) 硬度很大: SiC , WC , BN

(3) 碱性很强: KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$

(4) 酸性很强: HClO_4 , HNO_3 , HMnO_4

(5) 很易与水反应: PCl_5 , SnCl_2 , GeCl_4

(6) 很易挥发(一般指液态物质而言): PCl_3 , SiCl_4 , GeCl_4

(7) 溶解度很小: CuS , AgI , BaSO_4

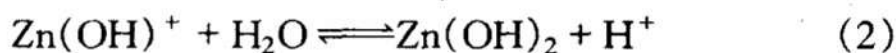
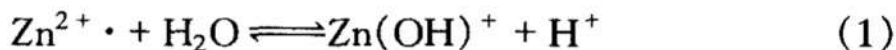
(8) 强氧化性: Na_2O_2 , KMnO_4 (酸性), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (酸性)

6.24 已知有五瓶透明溶液: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 Na_2CO_3 、 KCl 、 Na_2SO_4 和 FeCl_3 。除以上五种溶液外,不用任何其他试剂和试纸,请将它们一一区别出来。

解: 五种透明溶液中颜色黄色的是 FeCl_3 溶液。取少量其余四种溶液,各加入少量 FeCl_3 溶液,有红棕色絮状沉淀者为 Na_2CO_3 溶液。另取少量其余三种溶液,加入少量 Na_2CO_3 溶液,有白色沉淀者为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。再取少量其余两种溶液,加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,有白色沉淀者为 Na_2SO_4 ,另一种即为 KCl 溶液。

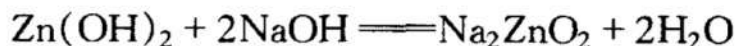
*** 6.25** 在 ZnSO_4 溶液中,加入适量 NH_4HCO_3 溶液后,有沉淀生成,同时放出气体,为什么? 如果再加入过量 NaOH 溶液时,为什么沉淀又会消失(用化学反应式表示之)?

解: ZnSO_4 溶液中加入 NH_4HCO_3 溶液,溶液中发生如下反应:



反应(3)减少了反应(1)与反应(2)产生的 H^+ 的浓度,使反应(1)、反应(2)正向移动,因此在 ZnSO_4 溶液中加入适量 NH_4HCO_3 后,有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成,同时放出 CO_2 气体。

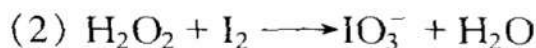
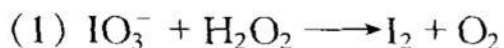
如果再加入过量 NaOH 溶液,由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 具有两性,则发生如下反应:



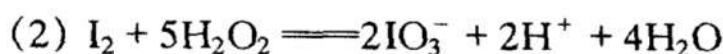
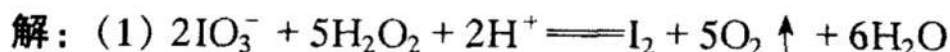
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀消失。

▲ 6.26 研究下列化学振荡: H_2O_2 与 KIO_3 在稀 H_2SO_4 溶液中的催化反应,在一定条件下,释放出 O_2 的速率以及 I_2 的浓度会

随时间呈周期性的变化。其主要反应(离子方程式)为



当系统中有过量 H_2O_2 参与并含有淀粉指示剂时,这种振荡能显示出蓝色和无色的周期性变化。请配平酸性溶液中进行的化学振荡(离子)反应(1)和(2),并说明其中 H_2O_2 所起的作用。



H_2O_2 在反应(1)中作为还原剂,将 IO_3^- 还原为 I_2 ,当溶液中有淀粉存在时使溶液显蓝色;而在反应(2)中 H_2O_2 起氧化剂的作用,将 I_2 又氧化成 IO_3^- ,使溶液蓝色消失。

二、解 题 指 导

6.1 是非题

(3) 注意 只对一般金属是正确的。对于易钝化的金属(如 Al 、 Cr 、 Ni 等)是例外。

(4) 注意 AlCl_3 属过渡型层状结构晶体。 AlCl_3 易升华(升华温度 177.8°C ,参见教材表 6.3),在低温($150\sim 200^\circ\text{C}$)气相中共价键合的二聚分子 Al_2Cl_6 是其主要存在形式。

(6) 简析 CO_2 与 SiO_2 的物理性质有惊人的差异,晶体结构不同是其主要原因。

(7) 注意 在多齿配体形成的螯合物中,(中心离子的配位数) = (配体的数目) \times (每个多齿配体中的配位原子数)

(8) 简析 共价键形成的化合物如 SiO_2 、 SiC 、 BN 、 Si_3N_4 、 GaAs 等在固态时为原子晶体(或称共价晶体),熔点、沸点都较高。

6.2 选择题

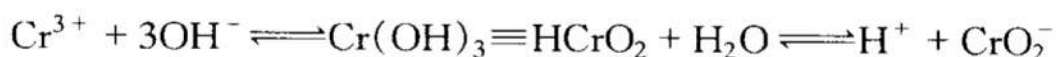
(2) 简析 先判断化合物的晶体类型,原子晶体和离子晶体熔点较过渡型或分子晶体高。本题 SiC 是典型的原子晶体,熔点很高(2827 ℃);KCl 为离子晶体,但由于离子电荷低、半径较大、熔点(770 ℃)不如 SiC 高。

(3) 思路 酸碱性按周期表的三条变化规律的应用。

(4) 思路 与 Na_2CO_3 反应生成沉淀既可以是难溶碳酸盐(或弱金属的碱式碳酸盐),也可能是难溶氢氧化物。此难溶氢氧化物若是两性的话[如 $\text{Al}(\text{OH})_3$]就会溶于 NaOH 溶液中。

引论 应联系元素在周期表中的位置,熟悉一些两性氧化物和氢氧化物。

(5) 注意 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 是典型的两性氢氧化物,应用吕·查德里原理可以判定在碱性溶液中以何种解离为主。



^(11) 简析 金的密度 $> 19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 比黄铜(铜锌合金)的大得多(估计密度 $< 9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$);化学活泼性差别也很明显,不同于金,黄铜可溶于 HNO_3 或 HCl 溶液;黄铜的颜色随着含锌量的不同而变化,含 Zn 30% ~ 35% 时呈灿烂的黄金色,外观上不易与金(元宝)区别。

^6.6 思路 在高温下金属与 O_2 结合能力的强弱,可用金属与 O_2 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 的大小来衡量。利用标准热力学函数的数据和第二章知识[如公式(2.18)]可求得 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 。

引论 应注意高温下一种金属把另一种金属从它的化合物中置换出来的置换序,与金属的活动序不同。金属的活动序(或电动序)是按照电极电势的高低排序的,它只表征了金属(晶体)在水溶液中的活泼性。如果置换反应不是在水溶液中进行,金属活动序就不适用。这时可利用相关条件下有关反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 来衡量。

6.10 (1) 注意 原子晶体和离子晶体都属于高熔点、高硬

度物质,笼统地说原子晶体更高些也缺乏科学性。但教学中一般均选最典型的金刚石、 SiO_2 、 SiC 或 BN 、 Si_3N_4 等原子晶体与离子电荷不高、半径较大的离子晶体如 KI 等比较,则物性(尤其是硬度、熔点)的差别是明显的。 FeCl_3 与 FeCl_2 都是过渡型的,按一般规律是高价更接近分子晶体,熔点较低(即熔点 $\text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3$)。

6.11 (1) 引论 此反应用于定量分析 NO_2^- 含量。亚硝酸盐和硝酸盐(俗称硝)是肉类腌剂的常用发色剂,能放出 NO 并与肉中肌红蛋白反应生成亚硝基肌红蛋白,使肉显鲜艳的亮红色。但亚硝酸盐有轻微毒性,也有可能转变为亚硝胺(有强烈致癌性),所以要严格控制“硝”的用量。

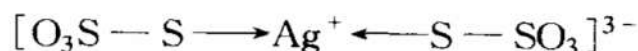
(2) 思路 Ag^+ 能促进 Br_2 在水中的歧化反应(AgBr 的 K_s 较小)。

(3) 思路 ZnCl_2 溶液的 pH 随浓度而变,浓溶液中 Zn^{2+} 水解[或说离子酸 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 解离出 H^+]呈酸性可与 Fe 反应。

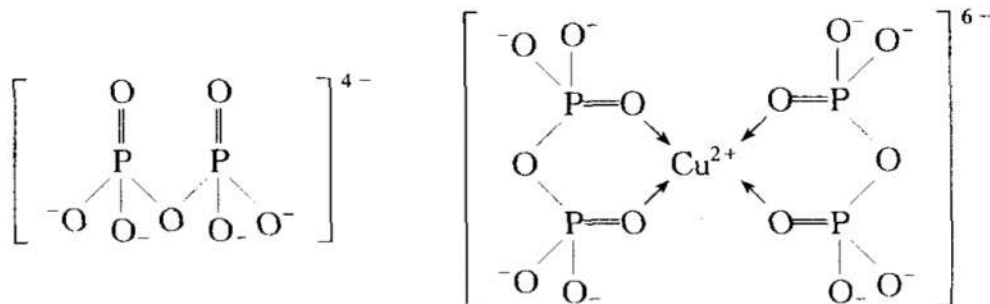
引论 ZnCl_2 极易溶于水(25 $^\circ\text{C}$ 时 100 cm^3 水中可溶 408 g)也易溶于乙醇(12.5 $^\circ\text{C}$ 时 100 g 乙醇中可溶 100 g)、丙酮或乙醚中。浓的 ZnCl_2 水溶液能溶解淀粉、纤维素(因此不能用纸过滤 ZnCl_2 !)和丝绸。由于 ZnCl_2 水溶液的酸性和 ZnCl_2 熔化时易溶解其他氧化物,故可作焊接时的助熔剂(俗称焊药)。

6.12 (2) 注意 酸性条件发生的氧化还原反应,反应可以消耗酸(H^+),也可以生成酸。酸性介质中的离子方程式中不应该出现 OH^- 。

6.20 注意 ① 硫代硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 一般作单齿配体(普通化学中不介绍它作双齿配体的情况),其中 -2 价硫作配位原子,如 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 可写成:



② 焦磷酸根(二聚磷酸根) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 属双齿配体,故 $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ 是螯合物,其结构与配位情况为



6.22 简析 这是化学知识的综合灵活应用。既要考虑氧化还原性质和反应,又要考虑各类复分解反应。例如某些元素的高低价不能共存(如 Sn^{4+} 与 Sn ; MnO_4^- 与 Mn^{2+} ; ClO_3^- 与 Cl^- 等)而某些元素的中间价物质却要发生歧化反应(如 4.19 题 $\text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$, 6.11 题 $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Br}^- + \text{HBrO} + \text{H}^+$); 强氧化性的过氧化钠 Na_2O_2 对热是稳定的,遇水则剧烈反应放出 O_2 ; BiCl_3 遇水则立即水解产生氯氧化铋 BiOCl 白色沉淀,然而水解仍然是可逆的,加水解产物盐酸仍可制得澄清的溶液;活泼金属 Zn 可与 NH_4Cl 水解产生的酸发生置换反应等。

▲6.24 思路 溶液本身的颜色以及特征的沉淀反应或产生气体(色、味)的反应常可用于物质的鉴别。

▲6.26 简析 化学振荡(或称化学钟)是一种重要的自组织现象(参阅教材第 2 章选读材料 II)。当本题振荡反应停止后,若再加 H_2O_2 , 又会继续前面的周期性变化。在(1)中 H_2O_2 作还原剂被氧化为 O_2 , 在(2)中 H_2O_2 作氧化剂将 I_2 氧化为无色的 IO_3^- 而自身被还原为 H_2O 。

第7章 高分子化合物与材料

一、习题与习题解答

7.1 是非题(对的在括号内填“+”,错的填“-”号)

(1) 聚丙烯腈的结构(简)式为 $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$ ()

* (2) 由加聚反应获得的均为碳链聚合物;由缩聚反应获得的均为杂链聚合物。 ()

(3) 在晶态高聚物中,通常可同时存在晶态和非晶态两种结构。 ()

(4) 任何线型非晶态高聚物在玻璃化温度以上均可呈现高弹性,因此都可作为橡胶来使用。 ()

(5) 对于碳链聚合物,链节结构不对称的高聚物可以是强极性的、也可以是弱极性的;但链节结构对称的高聚物一定是非极性的。 ()

(6) 不同于低分子化合物,高聚物的溶解过程通常必须先经历溶胀阶段。 ()

(7) 树脂与塑料为同义语,因此,酚醛树脂就是俗称“胶木”的酚醛塑料。 ()

(8) 一种高聚物只能制成一种材料。例如,聚氯乙烯只能用作塑料,不能加工成纤维。 ()

(9) 聚酰胺是指主链中含 $\begin{array}{c} \text{—N—C—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ 键的一类高聚物。

()

* (10) 离子交换树脂是一类不溶性的体型高聚物,它含有活性基团,可用于净化水。

()

解:(1) -; (2) -; (3) +; (4) -; (5) +;
(6) +; (7) -; (8) -; (9) +; (10) +。

7.2 选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)

(1) 下列化合物中,可用来合成加聚物的是 ()

(a) CHCl_3 (b) C_2F_4

(c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (d) C_3H_8

(2) 下列化合物中,可用来合成缩聚物的是 ()

(a) CH_3NH_2 (b) HCOOH

(c) $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ (d) $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

(3) 适宜选作橡胶的高聚物应是 ()

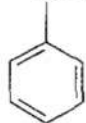
(a) T_g 较低的晶态高聚物 (b) 体型高聚物

(c) T_g 较高的非晶态高聚物 (d) 上述三种答案均不正确

* (4) 下列高聚物中,分子链的柔顺性最小的是 ()

(a) $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ (b) $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$

(c) $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ (d) $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$



(5) 通常符合高聚物溶解性规律的说法是 ()

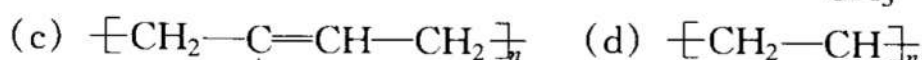
(a) 若相对分子质量大则有利于溶解

(b) 相似者相溶

(c) 体型结构的高聚物比链型结构的要有利于溶解

(d) 高聚物与溶剂形成氢键有利于溶解

(6) 下列高聚物中,没有顺反异构体的是 ()



(7) 下列高聚物中,分子链之间能形成氢键的是 ()

- (a) 尼龙-6 (b) 聚乙烯
(c) 尼龙-66 (d) 聚异戊二烯

(8) 经适度硫化处理后的橡胶,性能上得到改善的是 ()

- (a) 塑性增加 (b) 强度增加
(c) 易溶于有机溶剂 (d) 耐溶剂性增加

(9) 下列有机高分子材料改性的方法中,属于化学改性的是

()

(a) 苯乙烯-二乙烯苯共聚物经磺化制取阳离子离子交换树脂

(b) 苯乙烯、丁二烯、丙烯腈加聚成 ABS 树脂

(c) 丁苯橡胶与聚氯乙烯共混

(d) 聚氯乙烯中加入增塑剂

解: (1) b,c; (2) c,d; (3) d; (4) c; (5) b,d;

(6) b,d; (7) a,c; (8) b,d; (9) a,b。

7.3 填空题

(1) 聚合物 $\text{[-CH}_2\text{—CH]}_n$ 的名称是 _____, 其中



$\text{[-CH}_2\text{—CH]}_n$ 是 _____, n 是 _____。合成此聚合物的单



体的结构(简)式是 _____。

(2) 下列有机高分子材料中,由加聚反应制得的是 _____;
由缩聚反应制得的是 _____。(选填下列标号)

(a) 丁苯橡胶 (b) 有机玻璃 (c) 尼龙-1010 * (d) 醇酸树脂

* (3) 高聚物的机械性能的主要指标有_____和_____等。通常来讲,高聚物分子链之间形成_____键、分子链中含有_____基团等,均有利增进其机械强度。

(4) 聚苯乙烯是_____ (填有或无)极性基团的,链节结构_____ (指是否对称)的_____性高聚物(定性说明其有否极性、极性强弱)。它可溶于_____等溶剂中(填溶剂名称)。

(5) 纤维可分为_____和_____两大类。化学纤维又可分为_____和_____。

(6) 纤维的高功能性是指_____,_____,_____或_____等。

(7) 硅橡胶的链是由_____和_____两种元素的原子构成的。相对其他橡胶,既耐_____,又耐寒,抗氧化性能_____,生物相容性_____是其优良特性。

(8) 天然橡胶由_____单体聚合而成。分为_____和_____两种构型聚合物。

(9) 增塑剂如_____等,填料如_____等,都是对高聚物掺和改性的重要助剂。将_____与_____ (指哪一类材料)复合后,可获得金属基复合材料。

解: (1) 聚丙烯;链节;(平均)聚合度; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

(2) a, b; c, d

* (3) 拉伸强度,冲击强度;氢,极性

(4) 无,不对称,弱极性;苯

(5) 天然纤维,化学纤维;再生人造纤维,合成纤维

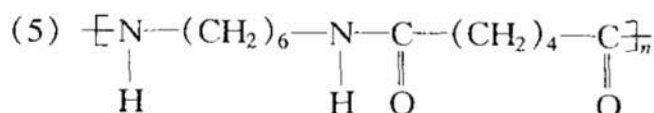
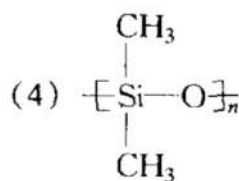
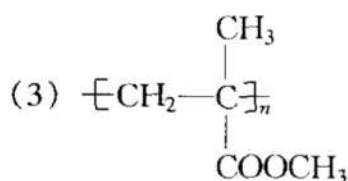
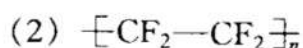
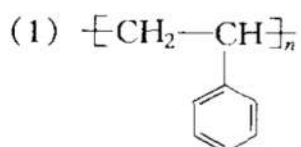
(6) 抗静电,吸水性,阻燃性,渗透性

(7) Si, O; 耐热,好,优

(8) 异戊二烯;顺式-1,4-聚异戊二烯,反式-1,4-聚异戊二烯

(9) 酯类有机物, 炭黑; 纤维, 金属材料

7.4 命名下列聚合物, 并根据其主链结构指出它们属于碳链聚合物、杂链聚合物、还是元素有机聚合物?



解: (1) 聚苯乙烯, 属碳链聚合物

(2) 聚四氟乙烯, 属碳链聚合物

(3) 聚甲基丙烯酸甲酯, 属碳链聚合物

(4) 二甲基硅橡胶, 属元素有机聚合物

(5) 尼龙-66, 属杂链聚合物

7.5 写出下列高聚物的结构(简)式及合成它的单体的结构(简)式。

(1) 聚丙烯腈

(2) 聚氯乙烯

(3) 丁苯橡胶

(4) 尼龙-610

(5) ABS 树脂

(6) 酚醛树脂

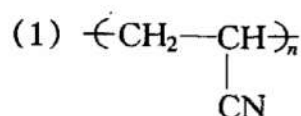
(7) 丁腈橡胶

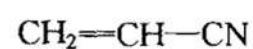
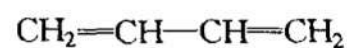
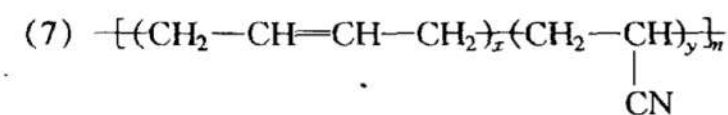
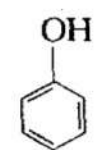
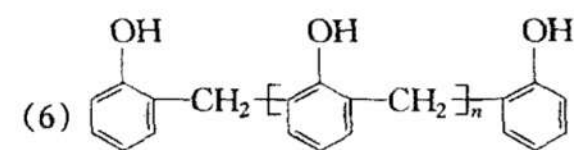
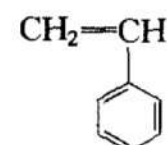
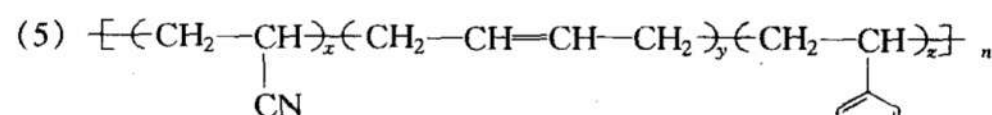
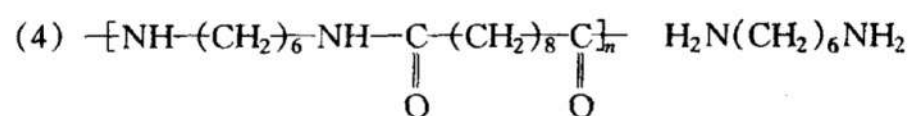
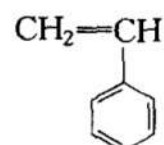
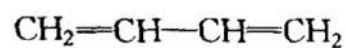
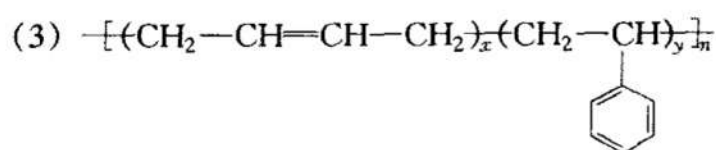
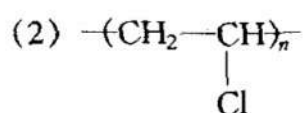
* (8) 聚乙烯醇肉桂酸酯

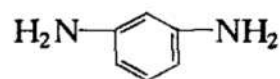
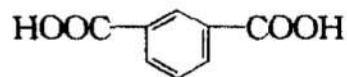
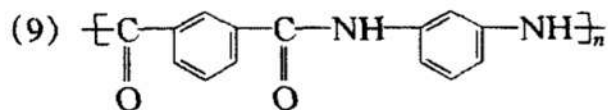
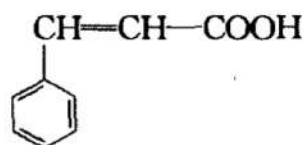
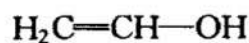
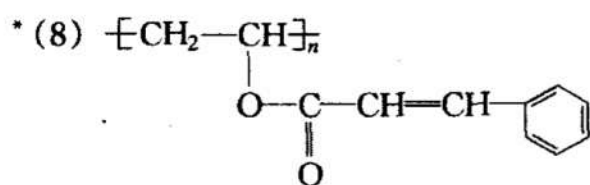
(9) 芳纶 1313

解: 高聚物的结构(简)式

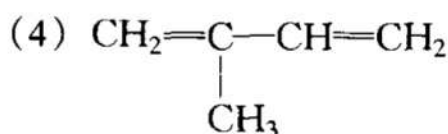
单体的结构(简)式







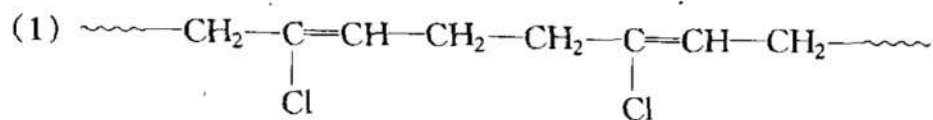
7.6 试分别指出能否直接使用下列物质作为唯一的单体(原料)进行聚合反应?若能进行,则写出聚合产物的名称和结构(简)式。

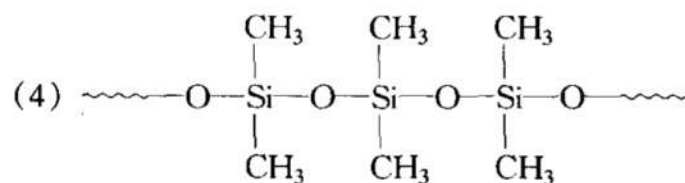
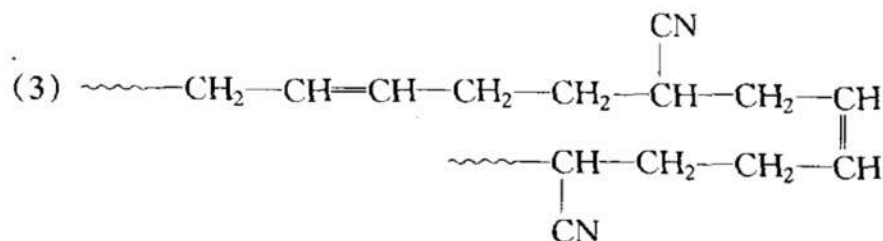
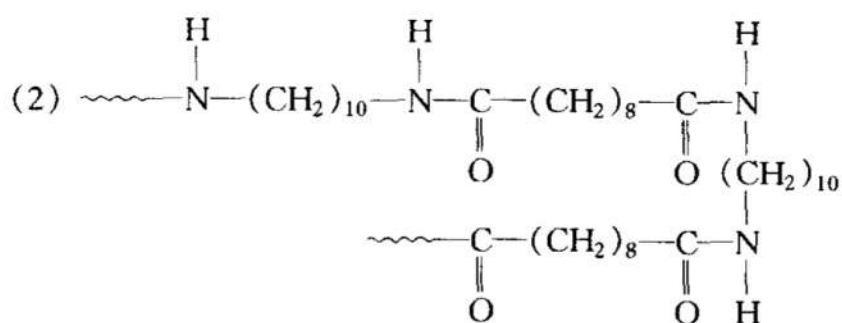


解: 能直接作为唯一单体进行聚合反应的有(2)、(3)、(4)。

物 质	聚合产物名称	结 构 简 式
(2) C_2H_4	聚乙烯	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
(3) HCHO	聚甲醛	$\left[\text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$
(4) $\text{CH}_2 = \underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	聚异戊二烯	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$

7.7 下列结构的高聚物是由何种单体合成的?并指出它们各可应用作哪一类有机高分子材料?





解：(1) 合成单体为： $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，可用作胶粘材料

和(氯丁)橡胶。

(2) 合成单体为： $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ 和 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ ，可用作纤维(尼龙-1010)和工程塑料。

(3) 合成单体为： $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ，可用作(丁腈)橡胶。

(4) 合成单体为： $\text{HO}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{OH}$ ，可用作(硅)橡胶。

7.8 指出下表中各线型非晶态高聚物在室温下处于什么物理形态？可做什么材料使用？

高 聚 物	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$(T_f - T_g)/^\circ\text{C}$
聚苯乙烯	100	135	35
聚甲基丙烯酸甲酯	105	150	45
聚异戊二烯(顺式)	-73	122	195
聚异丁烯	-74	200	274

解:

高 聚 物	室温下物理形态	可 做 材 料
聚苯乙烯	玻璃态	塑料
聚甲基丙烯酸甲酯	玻璃态	塑料
聚异戊二烯(顺式)	高弹态	橡胶
聚异丁烯	高弹态	橡胶

7.9 下列各种聚合物的平均聚合度是多少?

(1) $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n$ 平均相对分子质量为 100000

(2) $[\text{CH}_2-\text{CCl}_2]_n$ 平均相对分子质量为 100000

(3) $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}]_n$
平均相对分子质量为 100000

解: (1) $n = \frac{100000}{113} = 885$

(2) $n = \frac{100000}{97} = 1031$

(3) $n = \frac{100000}{192} = 521$

* 7.10 作为医用高分子材料,应有哪些要求?

解: 作为医用高分子材料,应符合以下要求:

- (1) 化学性能稳定,对生理组织的适应性良好,无毒;
- (2) 无致癌性和生理排异性,不导致血液凝固与溶血,不产生新陈代谢的异常现象,不引起生理机能的恶化与降低;

(3) 耐生物老化;

(4) 不因高压煮沸、干燥灭菌、药液等发生变质。

7.11 回答下列问题

(1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的柔顺性哪个较好,为什么?

(2) 聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸丁酯的玻璃化温度哪个更高,为什么?

(3) 尼龙-66 和芳香族聚酰胺的熔点哪个较高,为什么?

解: (1) 聚对苯二甲酸丁二醇酯的柔顺性较好。因为主链中有较多的 C—C 单键,内旋转相对较容易。

(2) 聚甲基丙烯酸丁酯的玻璃化温度更高。因为它的侧基 ($-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 较聚甲基丙烯酸甲酯的 ($-\text{COOCH}_3$) 体积更大,链段运动受阻也大,柔顺性低, T_g 值较高。

(3) 芳香族聚酰胺的熔点较高。因为它的分子主链中引入体积较大的苯基,使分子链的柔顺性减弱, T_g 值升高。

7.12 分别举一个日常生活中应用正性光刻胶和负性光刻胶的例子。

解: 半导体材料在表面加工时,采用适当的有选择性的光刻胶,使表面得到所需的图像。在光刻工艺过程中,涂层曝光、显影后,曝光部分被溶解,未曝光部分保留下来,该涂层材料为正性光刻胶;如果曝光部分保留下来,而未曝光部分被溶解,该涂层材料为负性光刻胶。

▲7.13 生物降解高分子材料的机理是什么? 哪些类型高分子可进行生物降解。[提示:可参考本章“学生课外进修读物”2]

解: 生物降解高分子材料的机理是在有水存在的环境下,生物降解高分子能被酶或微生物促进水解而降解、高分子主链断裂、相对分子质量逐渐变小,最终成为单体或代谢成 CO_2 和 H_2O 。可进行生物降解的高分子有淀粉、纤维素、蛋白质、聚糖、甲壳素等天

然高分子,以及含有易水解的酯键、醚键、氨酯键、酰胺键等的合成高分子。

* 7.14 用最简便的方法鉴别:

(1) 聚乙烯与聚氯乙烯

(2) 人造羊毛与羊毛

(3) 尼龙丝与蚕丝

[提示:它们燃烧产物的气味或形状有明显差异。]

解:可通过燃烧来鉴别。

(1) 聚乙烯易燃,离开火焰后仍继续燃烧,表面熔融滴落并发出石蜡气味。聚氯乙烯难燃烧,离开火焰立即熄灭,表面软化并有盐酸刺激气味。

(2) 羊毛接近火焰时,先卷缩,有烧毛发的臭味,烧成的灰卷缩成黑色膨胀易碎的颗粒。人造羊毛则不然。

(3) 蚕丝燃烧与羊毛燃烧相似;尼龙丝则不然。

▲7.15 以聚氯乙烯为例说明塑料、橡胶、纤维有时很难严格区分的情况和原因。

[提示:聚氯乙烯树脂是典型的塑料原料,但也可抽成纤维,若添加适量增塑剂,又可制成类似橡胶的软制品。]

解:高分子化合物按性能和用途分类,主要可分为塑料、纤维和橡胶三大类。但有时很难严格区分。例如聚氯乙烯的玻璃化温度为 81°C ,是典型的塑料,但其也可抽成纤维,若在其中添加适量增塑剂,还可制成类似橡胶的软制品。

▲7.16 从材料的分子设计考虑,简述如何根据性能需要改变ABS中三者的比例。

[提示:例如若要增加ABS的强度,应如何调节三者的比例。]

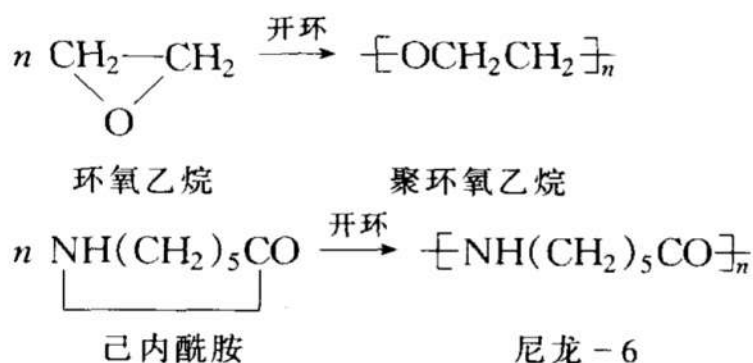
解:ABS是A(丙烯腈)、B(丁二烯)与S(苯乙烯)的嵌段共聚物,明显具有A及B或S聚合物的性质,且可改变各个结构单元的相对数量来调节ABS共聚物的某些性质。可使既具有聚苯乙烯的坚硬、透明、良好的电性能和易加工性,同时还具有聚丙烯腈

的耐热、耐油、化学稳定性和表面硬度,及聚丁二烯的韧性和耐冲击性。而使 ABS 具有优良的综合性能,广泛地应用制造汽车、飞机的零部件,齿轮,轴承,家用电器外壳,水管,煤气管,工具零件等。

二、解题指导

7.1 是非题

* (2) 注意 加聚反应也可制得杂链聚合物。例如



(4) 注意 一般还要求橡胶有较低的玻璃化温度,如 $T_g < \text{室温}$ 。可认为橡胶是指在室温下处于高弹态的一类高聚物。

引论 对于橡胶要求 T_g 低、 T_f 高。这样橡胶可在较低温度下保持弹性而不致变硬,在较高温度不致发生分子链间位移而造成永久变形。例如,天然橡胶的 $T_g = -73^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 122^\circ\text{C}$,说明天然橡胶只能在高于 -73°C 低于 122°C 温度范围内使用。低于 -73°C 则橡胶失去弹性变为玻璃态,高于 122°C 则变为粘流态。

(7) 注意 “树脂”一般是指未经加工的高聚物(或称聚合物),根据来源可分为天然树脂、合成树脂和人造树脂。“塑料”一般是以合成树脂为主要成分,添加增塑剂、填充剂、稳定剂等各种助剂(或称添加剂)制成。同此理,“酚醛树脂”是由酚类和醛类缩聚而成的合成树脂的总称,而“酚醛塑料”是以酚醛树脂为基本成分的一类塑料的总称。

(8) 简析 高聚物按性能和用途分类,主要可分为橡胶、纤维和塑料三大类,但有时很难严格区分。例如,聚氯乙烯是典型的塑料,但也可抽成纤维,若添加适量增塑剂,又可制成类似橡胶的软制品。又如聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯,既是很好的纤维材料也可供作工程塑料。常用若干聚合物的应用范围见下表。

橡 胶	塑 料	纤 维
聚异戊二烯	聚乙烯	聚丙烯腈
聚异丁烯	聚四氟乙烯	
	聚甲基丙烯酸甲酯	
	酚醛树脂	
	脲醛树脂	
	← 聚苯乙烯 →	← 聚酰胺 →
	← 聚氯乙烯 →	← 聚 酯 →
	← 聚 氨 酯 →	← 聚丙烯 →
	← 聚硅氧烷 →	

7.2 选择题

(1) 思路 具有易加成的不饱和键或环状结构的单体。

(2) 思路 具有双官能团的单体。

* (4) 思路 侧基空间位阻越大、链的柔顺性越小。

(6) 注意 顺反异构(过去也称几何异构)的条件是分子有一个双键,且两个双键碳原子各连有两个不同的原子或基团。

(7) 注意 与 5.1.(5)题同,首先写明分子结构,是否含有 F—H、O—H、N—H 键。

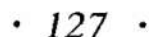
(8) 注意 硫化是通过硫化剂(及硫化促进剂和活化剂等)使橡胶发生适度交联反应,形成一定的网状结构,以提高其弹性、硬度和强度的过程。未经硫化的天然橡胶或合成橡胶强度很低弹性也小、可塑性很大,不能直接使用。一般称未经硫化的橡胶为生

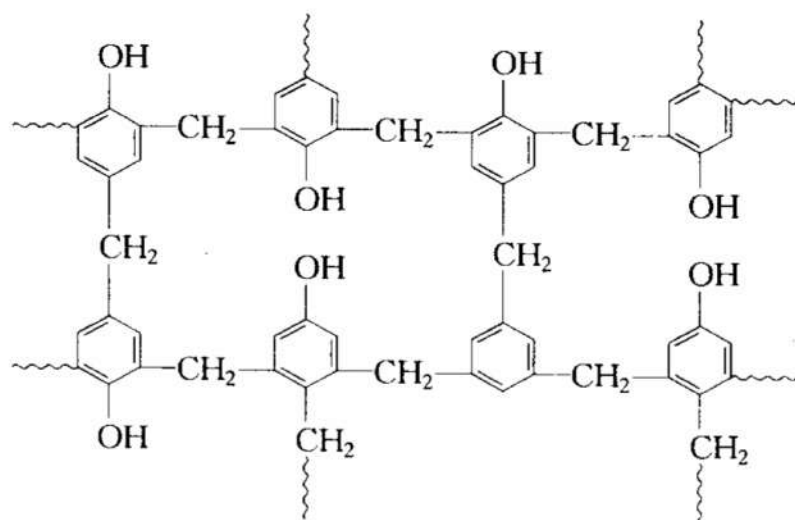
7.3 填空题

$$\text{HOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{Phthalic anhydride} \longrightarrow \text{Polymer}$$

(8) 简析 异戊二烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$) 加成聚合得聚


7.5 (6) 思路 酚醛树脂是由酚和醛经缩聚反应生成的聚合物总称,是第一个人工合成的树脂,其中以苯酚和甲醛合成的酚醛树脂最为常用,不同配比和不同催化剂,可得到不同结构的树脂——线型(热塑性)或体型(热固性)树脂。





(体型)

酸催化下所得到的线型酚醛树脂一般可做涂料如清漆等。若加入固化剂环六亚甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (即乌洛托品),或加入适量的甲醛在模具中加热(同时加需要的助剂)得到体型酚醛塑料。

* (8) 注意 肉桂酸  $\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 也称桂皮酸。以酯的形式存在于自然界。有顺反两种立体异构体。普通肉桂酸是反式异构体。它的酯类衍生物常用作香料。

(9) 注意 芳纶即芳香族聚酰胺纤维,是以芳香族化合物为原料经缩聚纺丝而制得的聚酰胺合成纤维。由于高分子主链中含有大量的芳环,其分子链的刚性很大,具有很高的强度和优良的耐热、耐腐蚀、耐疲劳性。主要品种有聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(即芳纶 1414)、聚间苯二甲酰间苯二胺纤维(即芳纶 1313)等。

7.6 * (3) 注意 甲醛(在催化剂存在下)能聚合成聚甲醛 $\text{H}[\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{OH}$, $n = 500 \sim 5000$ 的线性聚合物,是一种热塑性树脂,也是重要的优异的工程塑料。

* 7.10 注意 与其他高分子材料相比,对医用高分子材料的要求是非常严格的。对于不同用途的医用高分子材料,往往又有一些具体要求。在医用高分子材料进入临床应用之前,都必须对材料本身的物理化学性能、机械性能以及材料与生物体及人体的

相互适应性进行全面评价,通过之后经国家管理部门批准才能临床使用。

*** 7.14 (1) 思路** 燃烧情况、燃烧产物的气味及形状等有明显差异。① 聚乙烯易燃,离开火焰后仍能继续燃烧,火焰呈蓝色,上端黄色,表面熔融滴落并发出石蜡气味。② 聚氯乙烯难燃烧,离开火焰立即熄灭,火焰呈现黄色、外缘绿色,表面软化并有盐酸刺激气味。

引论 用塑料袋装食品有毒吗?专门用来装食品的塑料袋是用聚乙烯或尼龙制成的、安全无毒的。聚乙烯分子链全部由亚甲基— CH_2 —所构成,由于链的柔顺性,不加增塑剂也具有一定回弹性及韧性;聚乙烯不吸水、不透水,对于阳光、空气、水分和化学试剂都有较高的稳定性,所以也无需外加稳定剂(增塑剂和稳定剂大多对人体有毒)。但是,聚乙烯薄膜也还有一定的透气性,如果用它来包装香料或有气味的东西(包括茶叶保鲜),一部分香气或气味会逃逸出来。在这种情况下,用更为结实的尼龙薄膜就比较理想了。聚氯乙烯中往往含有微量的单体,或含有增塑剂,因而决不可用作食品的包装材料。

(2) 注意 羊毛和蚕丝相似,接近火焰时,先卷缩,有烧毛发的臭味,烧成的灰卷缩成黑色膨胀易碎的颗粒。

▲ 7.16 思路 这是材料分子设计的典型实例,可根据实际对ABS的要求,改变三者的相对比例。如聚苯乙烯(S)的特点是坚硬、透明、良好的电绝缘性,缺点是性脆、不耐高温。如果将苯乙烯与丙烯腈(A)、丁二烯(B)三者共聚,则共聚物ABS既具有坚硬、透明、良好的电性能,同时还具有耐热耐油和抗冲击强度(聚丙烯腈的特点耐热耐油,聚丁二烯具有弹性和耐冲击性)。

通过共聚反应可以改变高聚物的性能,创造出种类繁多的新材料,它是合成高分子化学的重要发展方向。

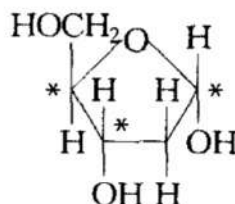
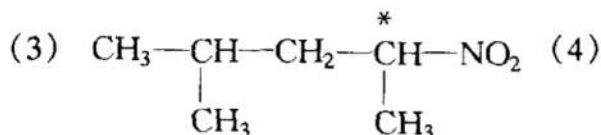
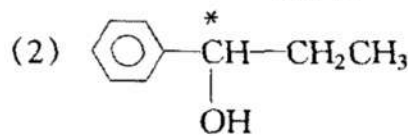
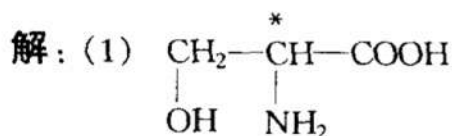
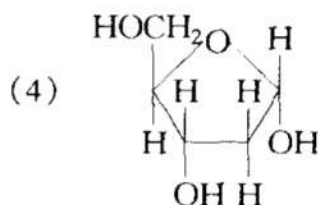
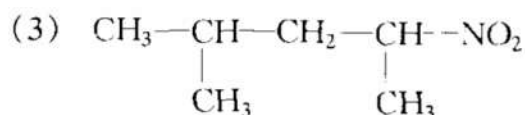
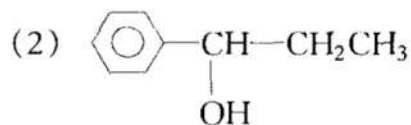
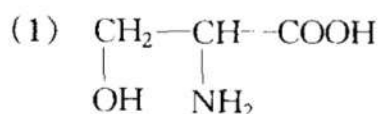
第 8 章 生命物质与人体健康

一、习题与习题解答

8.1 组成蛋白质的氨基酸有多少种, 它们的结构有什么特点?

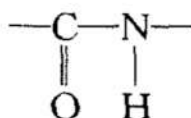
解: 组成蛋白质的氨基酸有 20 种, 它们都是 α -氨基酸(脯氨酸除外)。

8.2 从下列化合物中找出不对称碳原子, 并在其右上方标以星号*。



8.3 画出肽键的结构并说明肽键在蛋白质中的作用。

解: 肽键的结构:



通过肽键将许多氨基酸残基相连而成蛋白质。

8.4 什么是蛋白质的一级结构？它与蛋白质的空间结构有什么关系？

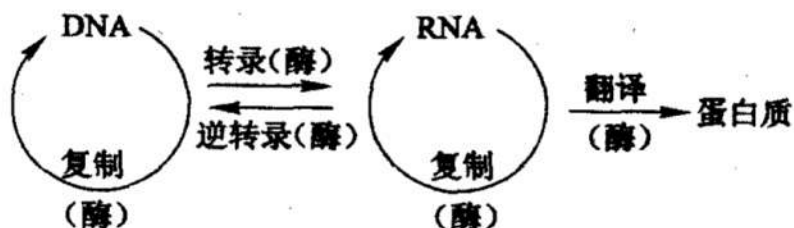
解：蛋白质的一级结构是指氨基酸的连接方式和排列顺序。它是蛋白质空间结构(即二级、三级、四级结构)的最根本的基础，包含着决定蛋白质空间结构的因素。

8.5 酶催化反应有什么特点。

解：酶催化反应的特点是：(1) 高度的专一性；(2) 高度的催化活性；(3) 特殊的温度效应；(4) 反应条件温和。

8.6 什么是遗传信息中的“中心法则”？

解：中心法则可表示为



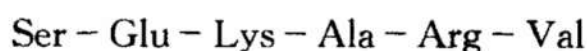
1958年 Crick 提出中心法则：遗传信息自我复制时是从 DNA 到 DNA；传递时其方向只能从 DNA 到 RNA，然后翻译成特异的蛋白质，以执行各种生命功能，使后代表现出与亲代相似的遗传性状。而决不能反过来由蛋白质传向 DNA 或 RNA。

但是后来对中心法则又有了新的发展。因为有很多 RNA 病毒不含 DNA，只有 RNA。这些病毒的 RNA 既可复制，又可以转录。不仅如此，某些引起肿瘤的单链 RNA 病毒，如 Rous 肉瘤病毒等能以病毒 RNA 为模板，反向合成 DNA(又称为逆转录，1970 年分别在 Rous 肉瘤病毒和鼠白血病病毒中找到了逆转录酶)。然后既可以这段病毒的 DNA 为模板，互补地合成 RNA；也可以在 DNA 聚合酶的作用下形成双链 DNA 分子。这表明不能把中心法则绝对化，遗传信息也可以从 RNA 传递到 DNA。例如致癌

RNA 病毒的生活周期为 $\text{RNA} \rightarrow \text{DNA} \rightarrow \text{RNA}$, 肝炎 DNA 病毒的生活周期为 $\text{DNA} \rightarrow \text{RNA} \rightarrow \text{DNA}$, 都经过逆转录的阶段(这两种病毒都含有逆转录酶)。

8.7 某一基因片段的序列为 $\cdots \text{UCU} - \text{CAA} - \text{AAA} - \text{GCC} - \text{CGU} - \text{GUA} \cdots$ 。请根据遗传密码字典写出该基因片段所对应的产物多肽片段的氨基酸序列。

解: 查阅教材表 8.3, 可知该基因片段对应的产物多肽片段的氨基酸序列:

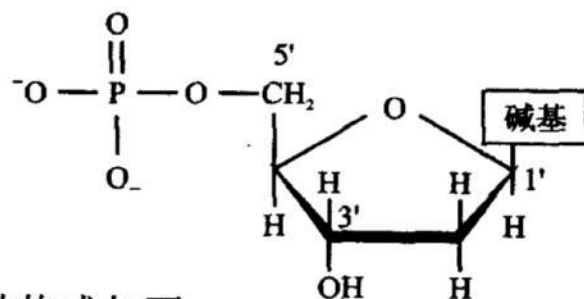


8.8 维持 DNA 二级结构的作用力是什么?

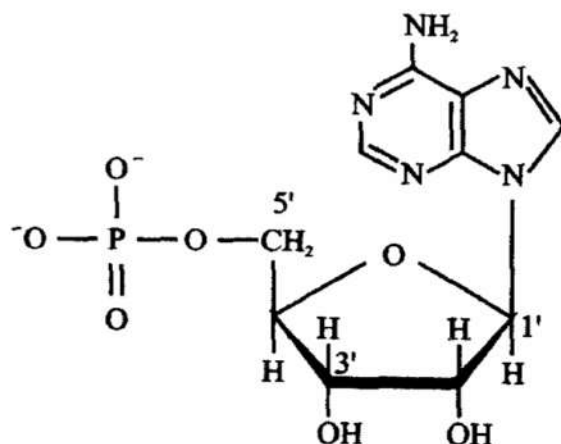
解: DNA 的二级结构是一种双螺旋结构, 称为 Watson - Crick 双螺旋。是由多聚核苷酸链内或链之间通过氢键、碱基堆积(疏水作用)等弱的作用力折叠卷而成的构象。

8.9 写出 5'-脱氧核糖核苷的结构通式和 5'-AMP 的结构式。

解: 5'-脱氧核糖核苷酸的结构通式:



5'-AMP 的结构式如下:



8.10 选择题

- (1) 下列物质中属致癌物质的是 ()
(a) 苯并芘 (b) 谷氨酸 (c) 谷胱甘肽 (d) 亚硝酸胺
- (2) 下列物质中属于毒品的有 ()
(a) 赖氨酸 (b) 黄曲霉素 (c) 海洛因 (d) 冰毒
- (3) 下列说法中正确的有 ()
(a) 癌基因是生物体本身不具有的
(b) 通过基因工程技术可将抑癌基因引入生物体内抑制细胞癌变
* (c) 因胆固醇可以引起高血压、动脉粥样硬化等疾病,因此它对人体是没有价值的
(d) 氟可防治龋齿,所以食用越多越好
(e) 硒能治疗克山病和大骨节病,所以人应尽可能多的补充它

解:(1) a,d; (2) c,d; (3) b。

8.11 填空

- (1) 蛋白质是由_____通过_____键组成的天然高分子化合物。其二级结构主要有_____。蛋白质具有生理活性主要由_____结构决定的。
- (2) 通常转录过程中遗传信息的流向是从_____到_____,以_____为模板。但艾滋病病毒的遗传信息流向是_____到_____,以_____为模板。
- (3) DNA 的复制方式为_____。每个子代双链 DNA 分子中,有一条来自_____DNA,另一条则是_____。
- (4) 酶工程的主要研究内容有_____,_____,_____,_____等。
- (5) 平衡膳食的目的是使人得到_____。

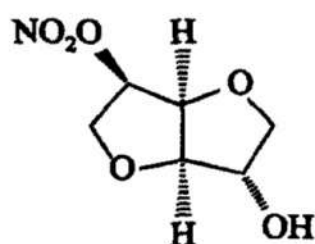
解:(1) α -氨基酸,肽; α -螺旋;高级结构

- (2) DNA, RNA, DNA; RNA, DNA, RNA
- (3) 半保留复制; 母代, 新合成的
- (4) 酶的制备, 酶和细胞的固定化, 酶反应器的设计和放大, 反应条件的设计和优化
- (5) 合理而充分的营养

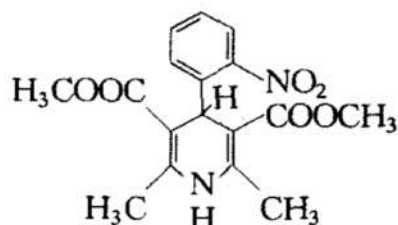
* 8.12 举出几个治疗心血管病的药物, 并写出其结构式。

解: 心血管系统药物主要作用于心脏或血管系统, 改进心脏的功能, 调节心脏血液的总输出量, 或改变循环系统各部分的血液分配。根据用于治疗疾病的类型, 可分为强心药、抗心绞痛药、抗心律失常药、抗高血压药及降血脂药五类。例如:

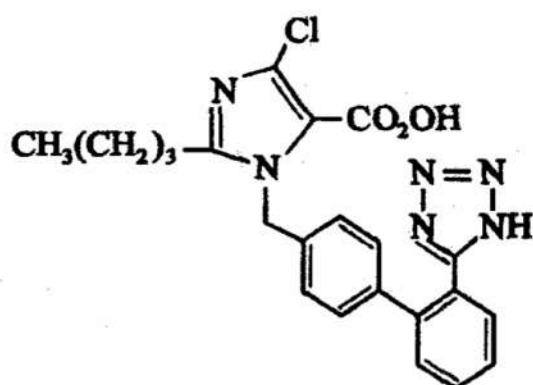
(1) 单硝酸异山梨醇, 又名鲁南欣康, 缓释片称莫诺美地。用于预防心绞痛。其结构式为



(2) 硝苯地平, 又称心痛定、心痛安、拜新同(控释片), 属钙拮抗剂, 抗心绞痛、抗心律失常和抗高血压, 是一种治疗缺血性心脏病的重要药物。其结构式为



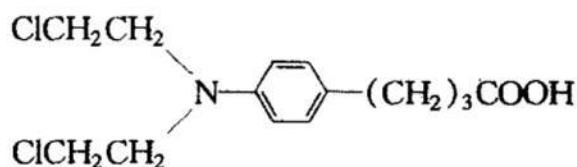
(3) 氯沙坦, 又名科素亚(氯沙坦钾片), 属非肽类血管紧张素 II 受体拮抗剂, 是一种抗高血压药。其结构式为



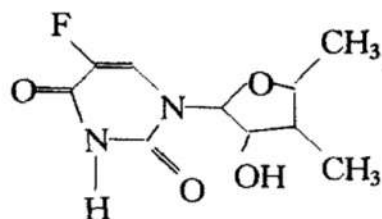
8.13 举出几个治疗癌症的药物,写出其结构式。

解:参阅教材 8.3.1 节。

苯丁酸氮芥主要用于治疗慢性淋巴细胞白血病等,其结构式为



去氧氟尿苷主要用于治疗胃癌、结肠直肠癌等,其结构式为



8.14 平衡膳食的组成是什么?

解:合理营养是健康的物质基础,而平衡膳食是合理营养的唯一途径。平衡膳食的组成必须包括以下四个方面的食物和数量(下列数量均以从事中等体力劳动的成年人每天需要量计)。

- (1) 谷类、薯类和杂粮,统称为粮食。500~600g。
- (2) 动物肉类和豆类。其中瘦肉 50~100g,鸡蛋 50g、50g 黄豆或相应的豆制品或相应鲜奶、奶制品。
- (3) 蔬菜和水果类。新鲜蔬菜 400~500g,配一定量水果。

(4) 油脂类。主要是烹调用油, 25 g。

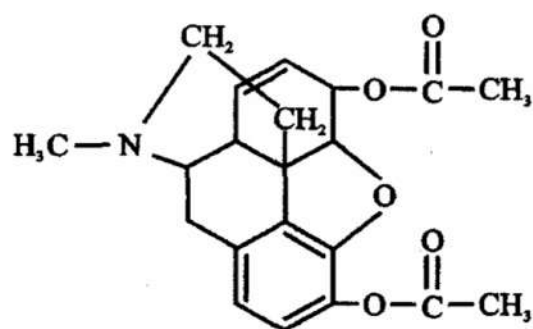
中国营养学会于 1997 年提出了“中国居民平衡膳食宝塔”, 宝塔共分五层, 包括我们每天应吃的主要食品种类和数量。底层在膳食中应占的比重最大, 依次各层逐渐减小, 塔尖为最小。

层底为谷类食物, 每人每天应吃 300~500g; 第二层为蔬菜和水果, 每天应分别吃 400~500g 和 100~200g; 第三层为鱼、禽、肉、蛋等动物性食物, 每天应吃 125~200g, 其中鱼虾类 50g, 畜禽类 50~100g, 蛋类 25~50g; 第四层为奶类和豆类, 每天分别吃 100g 和 50g; 第五层塔尖为油脂, 每天不超过 25g。(按蛋白质和钙的含量来折算奶类 100g 相当于鲜奶 200g 或奶粉 28g。)

8.15 写出几种毒品的结构, 并说明其危害。人们应怎样杜绝毒品?

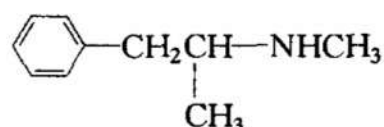
解: 当前社会上泛滥最多的毒品是海洛因、冰毒和摇头丸三种。

海洛因俗称“白粉”、“白面”, 毒性相当于吗啡的 2~3 倍, 是毒品之王。它对人体无任何医疗作用, 吸食后极易上瘾。会引起心律失常, 肾功能衰竭、皮肤感染、全身性化脓性并发症, 会使人消瘦、心理变态、性欲亢进、智力减退, 还会引起肝炎、艾滋病等疾病, 过量会导致死亡。其结构式为



冰毒长期服用, 使人大脑机能受到损伤, 产生偏执性的精神分裂症, 精神抑郁, 心慌失眠, 焦虑不安, 人体免疫力下降, 内脏器官

得病率提高。其结构为



人们应该充分认清毒品的危害,从以下几方面入手杜绝毒品:(1)动员全社会力量开展禁毒、反毒斗争。(2)切断毒源,对贩毒、制毒、走私毒品的人必须严惩。制定相关法律,并严格执行。(3)强制成瘾人员戒毒,给他们最大的社会帮助。(4)强化医用药物如鸦片等的生产和管理。(5)全面推广预防性教育,尤其对于青少年。详见教材第8章8.4.4节。

^8.16 举出几个实例说明基因工程技术对人类的贡献。[提示:可参阅“参考文献(48)"]

解: 基因工程无论在生命科学的基础研究上与应用上都有巨大的价值,其成果将更深入地介入到我们的生活之中,将为人类作出更大的和越来越广泛的贡献。当前基因工程已越来越广泛地应用于医、农、牧、渔、环保和能源等行业。研究成果最显著的是基因工程药物,转基因植物的研究也取得了喜人的成果。现举数例说明其对人类的贡献。

(1) 基因工程药物。是当前研究最活跃和发展最快的领域。主要是指活性多肽(如激素、神经多肽、淋巴因子、凝血因子等)、疫苗(原则上由病毒和细菌引起的疾病均可用基因疫苗预防)和DNA药物(约有5 000种基因病包括肌肉萎缩、血友病、癌症、艾滋病、糖尿病、心血管病等均可用DNA药物治疗)等。例如德国已有近70种基因药物通过了销售许可,如治疗糖尿病的胰岛素、抗肝炎疫苗、治疗贫血的促红细胞生素等。

(2) 转基因植物。几乎所有主要农作物包括水稻、小麦、玉米、马铃薯等都可以进行转基因操作,除用以提高植物抗性、改良品质、提高单产外,还可作为生物反应器生产有用的化合物(如生

产人类需要的抗体或疫苗、奇花异草、清污植物、高产油植物等)。如我国已于2002年12月13日宣布在世界上率先完成了第一张水稻基因精细图,同时这也是世界上第一张农作物基因图。我们就可能根据这些基因功能利用基因工程对大米改进改造、改良。水稻基因组(共6万多个基因,4.4亿个碱基对)的价值,不仅在于水稻是全球约30亿人的主食、地球上最重要的谷物,还在于它是研究同为禾本科的玉米、小麦、大麦、高粱和甘蔗等其他作物的理想模型。

(3) 转基因动物。既可以培育优良品种,获得经济效益,又可以通过转基因动物生产某些药物和珍稀蛋白质等,并已取得了显著的成效。现已获得了转基因兔、转基因羊、转基因猪、转基因牛、转基因鸡和转基因鱼等多种转基因动物。如将牛的基因导入猪体内,由此获得的转基因猪生长快、个体大、瘦肉率高、饲料利用率高,给养猪业带来丰厚的经济效益。2002年3月从牛耳朵细胞克隆出一批牛,产奶量高达37000磅/年(我国奶牛只产奶3000磅/年。1磅约为0.45kg)

(4) 其他方面。如酶制剂工业、食品工业、化学与能源工业及环境保护等方面也已显示出巨大的活力。

▲8.17 基因突变一般来说都是有害的,但人类进化也要靠基因突变,在一定程度上基因突变也是有利的,举例说明基因突变的益处。[提示:可参阅教材参考文献(48)]

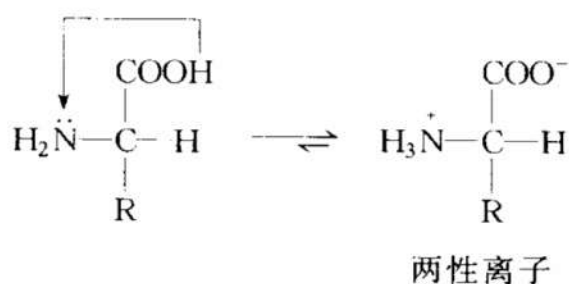
解: 基因突变是指基因结构的改变引起生物体性状的变化。基因突变是生物变异的主要原因,是生物进化的主要因素。虽然一般来说,基因突变是有害的。但少数基因突变是有利的,如植物的抗病性突变,耐旱性突变;微生物的抗药性突变等,都是有利于生物生存的。此外,转基因也是基因突变,是人工利用生物技术有目的地改造基因。如转基因食品,是利用生物技术,将某些生物的基因转移到其他物种中去,改造生物的遗传物质,使其在性状、营养品质、消费品质等方面向人类所需要的目标转变,以转基因生

物为直接食品或为原料加工生产的食品即为转基因食品。如缺乏维生素 A 是导致儿童失明和营养不良的主要原因。瑞士和德国的研究人员研制出能防治儿童失明的转基因大米。他们把水仙的部分基因移植到稻壳中,生长出来的大米富含 β -胡萝卜素,有助于人体合成维生素 A。

二、解题指导

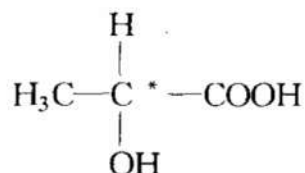
8.1 注意 虽然组成蛋白质的氨基酸只有 20 种,但由它们组成的蛋白质种类繁多。生物界蛋白质的种类估计在 $10^{10} \sim 12^{12}$ 数量级。有 8 种氨基酸(如苯丙氨酸、色氨酸、赖氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苏氨酸、蛋氨酸和缬氨酸)人体不能合成,要从外界的食物中摄取(称为必需氨基酸)。含这些氨基酸的食物有瘦肉、干酪、蛋类、牛奶、豆类和谷物等。

引论 氨基酸的酸碱性。从氨基酸有较高的熔点(一般都 $> 200^{\circ}\text{C}$ 。如甘氨酸 233°C , L-酪氨酸 344°C),和能使水的介电常数增高等事实可推测(现已由光谱实验证实)氨基酸在晶体或水中主要以两性离子的形式存在,这是分子内进行酸碱反应的结果:



因此,氨基酸的酸性是 $-\text{NH}_3^+$ 给出 H^+ 的结果(而不是一 COOH 的行为!);氨基酸的碱性是一 COO^- 结合 H^+ 的结果(而不是一 NH_2 结合 H^+ !)。所以,氨基酸的两性离子结构是讨论其性质的基础和出发点。

8.2 思路 不对称碳原子又称为手性碳原子,是指连有 4 个不同的原子或原子团的碳原子。一个有机化合物中可以含有多个不对称碳原子。含有一个不对称碳原子的化合物必定存在它的旋光异构体。例如,乳酸分子中含有一个不对称碳原子。



则必有旋光异构现象存在。不对称碳原子常用 * 号标出。

引论 旋光性之谜。有机物如乳酸、氨基酸、糖等都有旋光性(它们能使偏振光的偏振面发生旋转现象)。在地球上的生命有机体内,蛋白质中的氨基酸都是左旋型(L 型),而核酸中的核糖和脱氧核糖又都是右旋型(D 型)。这种旋光性是怎样起源的呢?在研究生命起源领域中,有人认为先有手性均一性,后有生命,即手性分子是生命的先驱,没有手性分子就没有生命;也有人认为有了生命才有手性选择。“先有手性均一性还是先有生命”抑或还有更本质的起因呢?迄今还没有弄清楚。

8.4 注意 蛋白质的分子结构可分为四个层次,分子中各种氨基酸以一定排列顺序通过肽键互相连接形成多肽链,称为蛋白质的一级结构;这种多肽链盘旋成螺丝状,称为二级结构;螺丝状的长链又折叠成一定空间构象,称为三级结构;两个以上的这种三级结构的多肽按一定规律结合则称为四级结构。蛋白质的多级结构是与其特异的生物功能密切相关,也是与多肽的主要差别。多肽相对分子质量小,仅含几十个氨基酸,其构象也不稳定。

8.6 注意 所谓“模板”即是能提供合成一条互补链所需精确信息的核酸链。在这里“碱基配对”是核酸分子间传递信息的结构基础。无论是复制、转录或逆转录,在形成双链螺旋分子时都是通过碱基配对来完成的。DNA 是最基本的遗传信息物质,兼具储存和传递遗传信息的双重功能。RNA 则起着帮助传递和表达遗

传信息的作用。

引论 RNA 的分类及功能。RNA 的基本功能是负责 DNA 遗传信息的传递、翻译和表达。根据 RNA 的功能不同主要可以分为三类。

① mRNA(信使 - RNA): mRNA 约占细胞中 RNA 总量的 5%。不同类型的 mRNA 的链长差别很大。它的功能是将 DNA 遗传信息传递到蛋白质生物合成基地并作为蛋白质生物合成的模板。

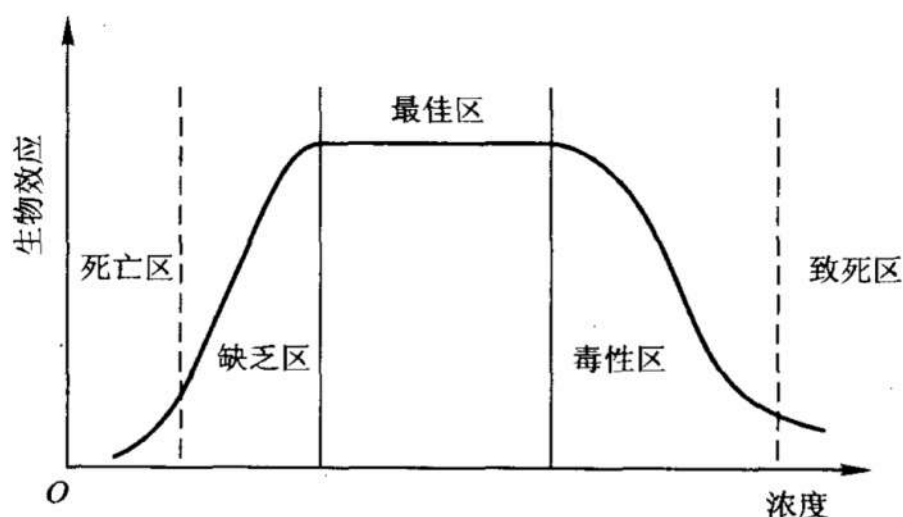
② tRNA(转移 - RNA): tRNA 约占 RNA 总量的 15%。它的特点是不同种类的 tRNA 虽然碱基顺序不同,但其形状和大小差别不大,链长平均约为 75 个核苷酸。tRNA 的功能是将 mRNA 所携带的蛋白质氨基酸顺序翻译成相应的氨基酸,并将氨基酸以活化的形式运送到核糖核蛋白体合成蛋白质。因此,20 种基本氨基酸,每一种最少有一个相应的 tRNA。

③ rRNA(核糖体 - RNA):它约占 RNA 的 80%,是组成蛋白质合成基地——核糖核蛋白体——的主要成分。rRNA 结构比较复杂,它的详细作用机制目前还不很清楚。

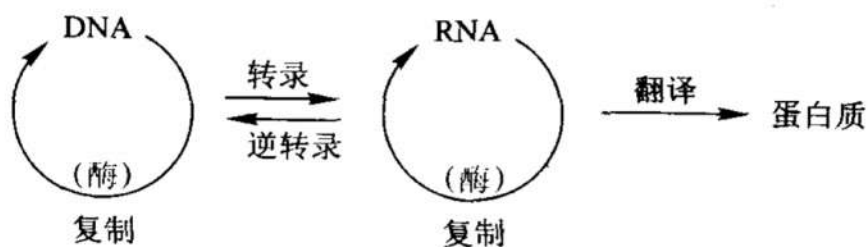
8.10 (2) 注意 海洛因、冰毒和摇头丸是当前国内外滥用最多的毒品。赖氨酸是人体必需氨基酸。黄曲霉素是存在于霉变大米、花生等食品中的致癌物质。

(3) 简析 氟、硒是人体必需的微量元素,但也并非多多益善,而有个合适浓度范围:硒为 $50 \sim 200 \mu\text{g}/\text{d}$; 氟为 $2 \sim 10 \text{ mg}/\text{d}$ 。(详见本题引论。)

引论 必需元素的生物效应。现已知道,一个元素既可以对生物体是必不可少的,也可能是有毒的,元素的这种二重性与它们在生物体内的浓度水平有关。对必需(常量或微量)元素各有一段最佳浓度(使生物体的功能达到最佳状态)范围,超过或低于这个范围都会引起疾病。必需元素浓度与生物效应的相关性如图所示。



8.11 (2) 简析 这是“中心法则”的应用。1970 年发现逆转录酶以前,按照 1958 年创立的中心法则,遗传信息的传递只能由 DNA 到 RNA 然后再到蛋白质,是一种单向进行的过程。逆转录酶的发现使中心法则获得了新的发展。因为有很多 RNA 病毒不含 DNA,只含有 RNA。这些病毒的 RNA 既可复制,又可以转录。不仅如此,某些引起肿瘤的单链 RNA 病毒(如劳氏肉瘤病毒等)能以病毒 RNA 为模板,反向合成 DNA,然后既可以这段病毒的 DNA 为模板,互补地合成 RNA,也可以在 DNA 聚合酶的作用下形成双链 DNA 分子。所以中心法则可表示为



(4) 引论 某些常用的酶制剂。酶制剂泛指具有催化功能的生物制品,广泛用于农业、医药和食品、纺织、制革、造纸、制药和化妆品等加工工业中。某些常用的酶制剂如下:

酶制剂	来源	用途和作用原理
溶菌酶	卵清	消炎药,水解细菌细胞壁
链激酶	微生物	消炎药、溶血栓药,水解纤维蛋白
尿激酶	人尿	消炎药、溶血栓药,水解纤维蛋白
胰蛋白酶	动物胰脏	消炎药,水解蛋白质
木瓜蛋白酶	木瓜等	消炎药、啤酒制造等,水解蛋白质
枯草杆菌蛋白酶	枯草杆菌	消炎药、洗涤剂,水解蛋白质
天冬酰胺酶	微生物	抗肿瘤药,水解天冬酰胺
果胶酶	微生物	生产水果汁,水解植物细胞壁

8.14 引论 中国居民膳食指南及平衡膳食宝塔。1997年中国营养学会以“平衡膳食、合理营养、促进健康”为核心,提出的“中国居民膳食指南”主要内容为:食物多样、谷类为主;多吃蔬菜、水果和薯类;常吃奶类、豆类或其制品;经常吃适量鱼、禽、瘦肉,少吃肥肉和荤油;食量与体力活动要平衡,保持适宜体重;吃清淡少盐的膳食;如饮酒要限量等。

中国居民平衡膳食宝塔,是把平衡膳食的原则转化为各类食物的重量,并以直观的宝塔形式表现出来。平衡膳食宝塔共分五层,包含我们每天应吃的主要食物种类,现以列表形式表达于下表(表中 kcal 即千卡,为热量单位, $1\text{cal}_{\text{th}} = 4.184\text{ J}$ 。并建议少食盐、限饮酒、少吃糖)。

宝塔层	食物	低能量 ~1800 kcal	中等能量 ~2400kcal	高能量 ~2800 kcal
1	谷类	300	400	500
2	蔬菜	400	450	500
	水果	100	150	200
3	肉禽	50	75	100
	蛋类	25	40	50
	鱼虾	50	50	50
4	豆类及豆制品	50	50	50
	奶类及奶制品	100	100	100
5	油脂	25	25	25

* 各类食物用量单位为 g/d。

▲8.16 简析 基因工程是在分子水平上,用人工方法提取或合成不同生物的遗传物质(DNA 片段),在体外切割、拼接形成重组 DNA,然后将重组 DNA 与载体的遗传物质重新组合,再将其引入到没有该 DNA 的受体细胞中,进行复制和表达,生产出符合人类需要的产品或创造出生物的新性状,并使之稳定地遗传给下一代。

基因工程具有广泛的应用价值,为工农业生产和医药卫生事业开辟了新的应用途径,也为遗传病的诊断和治疗提供了有效方法。基因工程还可应用于基因的结构、功能与作用机制的研究,有助于生命起源和生物进化等重大问题的探讨。

例如,遗传病的基因诊断法(又称分子诊断法或 DNA 探针检测法)是应用专有的 DNA 分子探针,对受检者的特定基因(DNA)或其转录本(mRNA)进行杂交分析,从而对遗传性疾病作出诊断的技术。其特点是简便快速、特异性强、灵敏度高。如地中海贫血症的基因诊断,胎儿遗传性疾病的产前诊断等。基因治疗又称转基因治疗,是应用 DNA 重组和基因转移等手段,把野生型的基因或经体外修饰的纠正基因导入患者的体内,以便合成出正常的基因产物来补偿缺陷型基因的功能,或者是关闭、抑制异常表达的基因,从而使人类的遗传病得到纠正或治愈。现已确认有 3000 种以上的人类遗传疾病均系起因于遗传缺陷,但迄今只有 20 余种被列为重点的研究对象,如肿瘤、感染性疾病(如 AIDS)、单基因缺陷遗传病等。随着理论研究的深入和技术手段的不断进步(如不久前又发展了基因剔除技术),基因治疗必将获得迅速发展。

第二部分 试题与试题 分析

I. 试题综合信息

本书下面提供的四套试卷都是使用高等教育出版社公开发行的普通化学试题库(教育部高等学校工科普通化学课程教学指导小组普通化学试题库研制组研制,王明华主编),采用自动成卷方式组卷,再经我们作适当调整而得。根据试题库中“成卷模式”我们设计了四类不同成卷要求,并依此由试题库自动选题组成相应的四份试卷。现将有关的试卷信息列表于下。

关于试卷的几点说明:

1. 试题库与本教材一样,标准压力 $p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$,标准浓度 $c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (我国 93 年国标已与 IUPUC 一致)。

2. 试题库中电极电势和电动势符号都是 E [例如试卷(一)和(三)],当然电极电势一般在 E 之后注明电对,如 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 。而本教材电极电势符号仍然沿用 φ ,如 $\varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$,以便与电动势 E 相区分[例如试卷(二)和(四)]。

3. 试题库与本教材一样,溶度积常数符号以 K_s (或 K_s^{\ominus})表示。93 年国标没有涉及溶度积,按约定优先采用 IUPUC 推荐的符号 K_s (其他教材有的使用 K_{sp})。

4. 试题库设计的“考试水平级”共分为五级,即
高一级(01):适用于重点院校(教育部重点学校)

试卷信息	试卷(一)	试卷(二)	试卷(三)①	试卷(四)②
考试水平级	02 标准级 (一般重点院校)	01 高一级 (教委重点院校)	01 高一级 (教委重点院校)	03 低一级 (省市一级院校)
考试目的	01 总结性考试	01 总结性考试	01 总结性考试	01 总结性考试
答卷时间(分钟)	150	150	150	150
满分值(分)	100	100	100	100
平均分(分)	75	70	72.5	72.5
不及格率	2%	6%	4%	4%
备 注	按面向 21 世纪教改成果——“工科《普通化学》教学基本内容框架”命题*		按国家教委 1995 年颁布的“普通化学课程教学基本要求(少学时)”命题**	

* “工科《普通化学》教学基本内容框架”可参看:

a. 《面向 21 世纪高等理工科教育内容和课程体系改革计划》工作指导小组编。挑战·探索·实践。面向 21 世纪高等教育内容和课程体系改革研究成果(第二集)。北京航空航天大学出版社,1999:382~385.

b. 王明华主编。大学化学展望。浙江大学出版社,2000:14~20.

** “普通化学课程教学基本要求(少学时)”可参看:

a. 国家教育委员会高教司编。高等学校工科本科基础课程教学基本要求(1995 年修订版)。高等教育出版社,1995:44~47.

b. 浙江大学普通化学教研组编。普通化学(第四版)。高等教育出版社,1995:480~482.

标准级(02):适用于部委中等院校(一般重点院校)

低一级(03):适用于省市一级院校

低二级(04):适用于省市二级院校

低三级(05):适用于电大及大专院校

5. 综合考虑试卷的“考试水平级”、“平均分”和“不及格率”这三项信息,大致就可看出试卷的难易程度。例如上述这四份试卷,设计的难易次序为:试卷(二)最难,其次是试卷(三),试卷(四)较易。

① 此卷系作者命题,作为浙江大学环科系、地质系、材料系等 2001 年硕士生入学考试试卷。

② 此卷系作者在浙江大学城市学院(二级学院)教学中用于土木、光电、机械等专业 2001 级本科生期终考试卷。

II. 模拟试卷

(I) 模拟试卷(一)

一、是非题(对的在括号内填“+”,错的填“-”。每小题 1 分,共 10 分)

1. 对于放热反应,正反应的活化能应小于逆反应的活化能。

答()

2. s 电子绕核运动的轨道为一圆圈,而 p 电子走的 8 字形轨道。

答()

3. 由于 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > 0$, 所以电解 CuCl_2 水溶液时,在阴极上得到的总是 Cu 而不是 H_2 ; 同理,由于 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$, 所以电解 ZnCl_2 水溶液时,在阴极上得到的总是 H_2 而不会是 Zn。

答()

4. 金属表面因氧气分布不均匀而被腐蚀时,金属溶解处是在氧气浓度较大的部位。

答()

5. 外层电子数为 9~17 之间的离子都是过渡元素(副族元素)的离子。

答()

6. 螯合物的稳定性大于一般配合物。

答()

7. 往 HAc 稀溶液中加入水, HAc 的解离度增大, 所以 $c(\text{H}^+)$ 也增大。

答()

8. $[\text{AgCl}_2]^-$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的 $K_{\text{稳}}^\ominus$ 值十分相近, 所以只要溶液中中心离子 Ag^+ 和 Co^{2+} 的浓度相同, 则配体 Cl^- 和 NH_3 的浓度也相同, 溶液中的两配离子的浓度也一定相近。

答()

9. DNA 是一种生物超分子, 具有自组装和自复制等超分子

的典型特性。 答()

10. 即使地球上的煤和石油等矿石燃料都燃烧完了,按热力学第一定律,能的数量并未减少,也不可能有能源危机。答()

二、选择题(将一个或两个正确答案的代码填入括号内。本大题分 14 小题,每小题 2 分,共 28 分)

1. 在开发新能源的探索中,氢被认为是一种理想的二级能源。目前认为,最有发展前途的制氢方法是 答()

- (1) 电解水制氢 (2) 水煤气制氢
- (3) 太阳光光解水制氢 (4) 硅与苛性钠作用制氢
- (5) 锌与稀盐酸作用制氢

2. 煤燃烧时,直接产生的污染大气的有害气体,主要有 答()

- (1) SO_3 和 SO_2 (2) SO_2 和水蒸气
- (3) CO_2 和 C_xH_y (烃) (4) SO_2 和 CO
- (5) NO_2 和 SO_2

3. 对于某一化学反应,下列哪种情况下该反应的反应速率越快? 答()

- (1) $\Delta_r G$ 越小 (2) $\Delta_r H$ 越小
- (3) $\Delta_r S$ 越小 (4) E_a 越小

4. 对于化学反应有以下说法,哪一种是不对的? 答()

- (1) 热力学上能自发进行的反应,不一定能实现
- (2) 热力学上能自发进行的反应,一定能实现
- (3) 热力学上不能自发进行的反应,不一定不能实现
- (4) 热力学达到平衡的反应,反应物和生成物的浓度一定

5. 原子轨道沿两核联线以“肩并肩”的方式进行重叠的键是 答()

- (1) σ 键 (2) π 键 (3) 氢键 (4) 离子键

6. 在配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$ 中,中心离子的配位数为 答()

- (1) 4 (2) 6 (3) 9 (4) 12

7. 1 mol CH_4 气体的燃烧热等于 -890 kJ , 其相应的热化学方程式是 答()

- (1) $\text{C}(\text{石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
(2) $\text{C}(\text{g}) + 4\text{H}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$
(3) $\text{CH}_4(\text{g}) + (3/2)\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(4) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
(5) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

8. 下列说法正确的是 答()

- (1) 一定温度下气液两相达平衡时的蒸气压称为该液体的在此温度下的饱和蒸气压
(2) 氢的电极电势是零
(3) 催化剂既不改变反应的 $\Delta_r H_m$, 也不改变反应的 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r G_m$
(4) 越是活泼的金属总是越容易被腐蚀

9. Si_3N_4 、BN 等新型陶瓷材料, 与有机高分子材料或金属材料相比, 较突出的优良性能有 答()

- (1) 耐磨耐热 (2) 导电性
(3) 柔顺性 (4) 耐高温

10. 下列物质中明确属于致癌物质的是 答()

- (1) 多氯联苯 (2) 赖氨酸
(3) 亚硝胺 (4) 酶

11. 下列物质中酸性最弱的是 答()

- (1) H_3AsO_3 (2) H_3PO_4
(3) H_2SeO_4 (4) HBrO_4

12. 下列物质晶体熔化时只需克服色散力的有 答()

- (1) CH_3OCH_3 (2) PCl_3
(3) CS_2 (4) CHCl_3

13. 下述对于氨基酸的描述不正确的是 答()

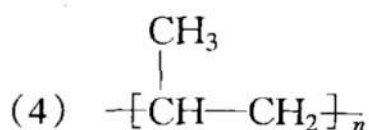
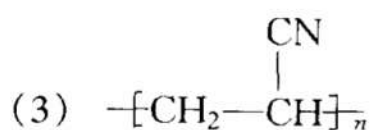
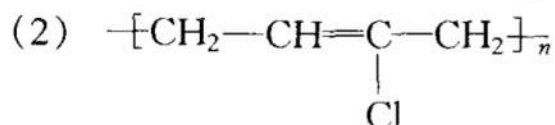
(1) 氨基酸是蛋白质的基本结构单元

(2) 必需氨基酸是指人体必需而自身不能合成的氨基酸

(3) 非必需氨基酸是人体并非必需的氨基酸

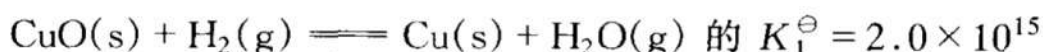
(4) 氨基酸是既有酸性又有碱性的两性物质

14. 下列高聚物中, 没有顺反异构体的是 答()



三、填空题(分 11 小题, 共 32 分)

1. 已知在某温度时



则在相同温度时, 反应 $\text{CuO(s)} \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$ 的 K_3^\ominus 的数值为_____。

2. 对于反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 当反应达到平衡后, 再适当降低温度, 则(填如何变化):

(1) 正反应速率将_____;

(2) 逆反应速率将_____;

(3) 平衡向_____方向移动;

(4) 标准平衡常数将_____。

3. 外层电子构型为 $3d^{10}4s^2$ 的原子属于周期第_____周期、第_____族; 周期表中第五周期第IV主族元素 Sn 的外层电子构型为_____。

4. 已知大气污染物 NO 的氧化反应: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 为(基)元反应, 则其速率方程为 $v =$ _____, 此反应为_____级反应。

5. 氢元素在周期表中有特殊地位,氢既可以属于第_____族,如形成化合物_____;也可以属于第_____族,如形成化合物_____。

6. 世界上许多燃汽油汽车交通高度发达的大中城市都出现过光化学烟雾污染事件,它属于_____型(填氧化或还原)型大气污染,其主要污染物为_____。

7. 分别设计一个实验,证明 H_2O_2 既具有氧化性又具有还原性,以反应方程式或离子方程式表示。作氧化剂为_____,作还原剂为_____。

8. 在第Ⅰ副族至第Ⅶ副族单质中,按族计,大致可认为:熔点最高的副族是_____;熔点最低的副族是_____;导电性及延展性最好的副族是_____;化学活泼性最高的副族是_____。

9. 把下列物质按离子晶体,分子晶体,金属晶体或原子晶体分类:

(1) 一种熔点为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 的固体,室温下 50 g 该固体可全溶于 100 g 水中,它属于_____晶体。

(2) 高熔点固体,不溶于水,是热、电的良导体,它属于_____晶体。

(3) 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 10^5 Pa 下是一种气体,它是_____晶体。

(4) 一种可溶于苯,但不溶于水的固体,它是_____晶体。

(5) 熔点为 $2400\text{ }^\circ\text{C}$, 固态和熔体均不能导电,它是_____晶体。

10. pH 小于_____的雨雪或其他形式的大气降水,统称为酸雨。与西方发达国家相比,我国酸雨中含_____较高,其主要原因是_____。

11. 请列举三种国际上公认的、21 世纪将会加速发展和利用的清洁能源为_____、_____和_____。

四、计算题(分 4 小题,共 30 分)

1. 比较食用米醋和酸雨的酸性。已知:

(1) 普通食用米醋含 3.0% 的醋酸,可按含 HAc 浓度为 $0.51 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液计算(HAc 的 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$);

(2) 酸雨以 20 世纪 90 年代长沙、赣州、南昌、怀化为代表的我国最严重的酸雨区计,其平均降水 $\text{pH} < 4.0$,酸性较强的某次降水 $\text{pH} = 2.5$ 。(6 分)

2. 已知 25°C 时, $K_s^\ominus(\text{AgBr}) = 5.35 \times 10^{-13}$ 。现有 1.0 dm^3 含 Ag^+ 离子 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 的溶液,为使 Ag^+ 离子产生 AgBr 沉淀,需向溶液中加入多少克 NaBr 固体?(NaBr 的相对分子质量为 103)(6 分)

3. 已知 $E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, 在 25°C 利用下列反应组成原电池:



(1) 计算该原电池的 E^\ominus

(2) 计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(3) 写出原电池图式

(4) 计算当 $c(\text{Br}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+})/10$ 时,原电池的 E (8 分)

4. 利用下表热力学数据,通过计算说明常温常压下合成氨的可行性。并估算在标准条件下自发进行的最高温度和 400K 时合成氨反应: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的标准平衡常数 K^\ominus 。

(10 分)

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-16.43
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-46.43
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	191.5	130.6	192.3

(II) 模拟试卷(二)

一、是非题(对的在括号内填“+”、错的填“-”。本大题分 10 小题,每小题 1 分,共 10 分)

1. 恒温定压条件下进行的一个化学反应, $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, 所以 ΔH 一定大于 ΔU 。 答()

2. 在一定外压下, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液的沸点相同。 答()

3. 25°C 时往 HF 和 NaF 等摩尔混合溶液中加入少量盐酸或烧碱后, 该溶液的 pH 均基本上维持不变。 答()

4. 已知 $K_s^\ominus(\text{CaSO}_4) > K_s^\ominus(\text{CaCO}_3)$, 则对于用纯碱处理锅垢的反应: $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 有利于向右进行。 答()

5. 任何单质、化合物或水化离子, 298.15 K 时的标准熵均大于零。 答()

6. 在一定范围内, 高聚物的聚合度越高、结晶度越高、分子中极性基团越多, 则其机械强度越大。 答()

7. 泡沫是一种分散质为气体, 分散剂为液体的胶体分散系。 答()

8. 酶是具有催化作用的蛋白质, 也是生物体内惟一具有催化作用的物质。 答()

9. 人体内的宏量元素和微量元素都是人体的必需元素。 答()

10. 物质内部分子的热运动能属于品位较低的无序能, 不能 100% 地转化为电能和化学能等这类有序能。 答()

二、选择题(将一个或两个正确答案的代码填入括号内。本大题共分 15 小题, 每小题 2 分, 共 30 分)

1. 下列说法正确的是 答()

(A) 虽然正、逆反应的活化能不相等,但催化剂会使正、逆反应速率改变相同的倍数

(B) $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 均为正值的反应,温度升高,则 $\Delta_r G_m$ 值减小

(C) 反应速率越快,其反应的标准平衡常数越大

(D) 标准平衡常数 $K^\ominus > 1$ 的反应,一定自发进行

2. 下列有关环境保护方面的叙述,不正确的是 答()

(A) 臭氧层的破坏也会导致大气温度升高

(B) “赤潮”是海洋水体富营养化造成的

(C) “无氟冰箱”是指制冷剂中不含氟的环保型冰箱

(D) 水体中的重金属污染物可以通过食物链进入人体,危害人类健康

3. 构成生物体的物质种类很多,其中最主要的是 答()

(A) DNA 和 RNA

(B) 蛋白质和氨基酸

(C) 核酸和蛋白质

(D) 酶

4. 对于电子的波动性的正确理解是 答()

(A) 物质波

(B) 电磁波

(C) 机械波

(D) 概率波

5. 下列物质中可作为配合物的配位体的有 答()

(A) NH_4^+

(B) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

(C) H^+

(D) H_2O

6. 某元素的最高氧化数为 +6,其氧化物的水化物是中强酸,该元素的原子半径在同族元素中最小,该元素是 答()

(A) S

(B) Mn

(C) Cr

(D) Mo

7. 为了减少汽车尾气中 NO 和 CO 污染大气,拟按下列反应进行催化转化: $\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons (1/2)\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -374 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从化学原理考虑,下列措施中有利于提高反应转化率的是 答()

(A) 低温高压

(B) 高温高压

(C) 低温低压

(D) 高温低压

8. 测定较纯水中无机物含量的最合适的理化指标是

答()

(A) pH (B) 硬度 (C) 电导率 (D) COD

9. 为保证实验的准确性,洗涤仪器时只要用去离子水洗涤后即可使用,不能再用于待装(或待测)的溶液洗涤,适合这样处理的仪器是 答()

(A) 移液管、热焓热量器 (B) 滴定管、锥形瓶
(C) pH 计中的电极 (D) 容量瓶

10. 下列化合物中不能作为缩聚反应单体的是 答()

(A) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (B) HCHO
(C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (D) 对苯二甲酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$

11. 下列氯化物中熔点最低的是 答()

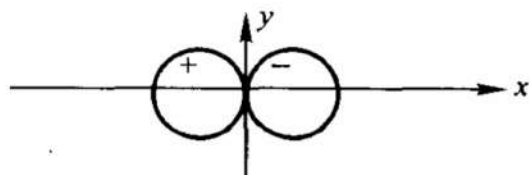
(A) CsCl (B) BaCl_2 (C) AlCl_3 (D) NaCl

12. 下列物质中酸性比 H_2GeO_3 弱的有 答()

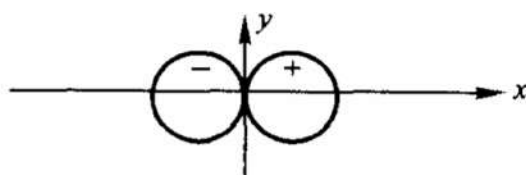
(A) H_3AsO_4 (B) H_2SnO_3 (C) H_3GaO_3 (D) H_3PO_4

13. 已知 $Y_{p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cdot \cos\phi$, p_x 原子轨道的角度分布图,在 xy 平面上的投影正确的是 答()

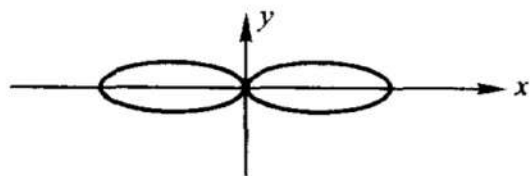
(A)



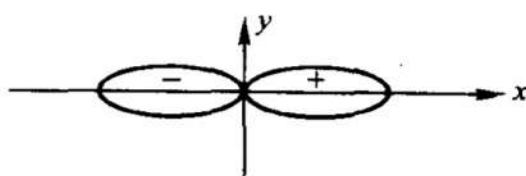
(B)



(C)



(D)



14. 在下列离子交换树脂中,属于阳离子交换树脂的是

答()

(A) $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ (B) $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$

(C) $R-NH_2$ (D) $R-COOH$

15. 下列途径不会传播艾滋病的是 答()

(A) 握手 (B) 性接触 (C) 血液 (D) 母婴

三、填空题(共 8 小题,总计 31 分)

1. 可用杂化轨道理论判断: BCl_3 中的 B 采用____轨道成键, PCl_3 中的 P 采用____轨道成键;其中____分子呈对称性结构,____分子是极性分子。

2. 原子序数为 40 元素的原子外层电子构型为____,位于周期表中第____周期、____区、____族,属____(金属或非金属)元素,其电负性____(>或<)2。

3. 除 Al 外,能与碱溶液反应生成含氧酸盐及氢气的金属还有____(举出两种),生成氢气的离子反应方程式(举一例)为_____。

4. 下列物质中可作为半导体材料的是____;可作为超导材料的是____;可作为吸氢材料的是____;可作为低熔合金材料的是_____。

[(备选物质: Cu 、 Bi 、 WC 、 $GaAs$ 、 $LaNi_5$ 、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$)]

5. 于 1990 年前后开始实施的,有美、日、德、法、英和中国共同参与的____与曼哈顿原子弹计划、阿波罗登月计划一起被誉为 20 世纪人类宏伟的三大计划,该计划的核心是测定_____序列。

6. 有重要而广泛应用的 ABS 工程塑料,是由(丙烯腈)____、(丁二烯)____(填结构简式)和苯乙烯三种单体共聚而成的;尼龙-610 的结构简式为____;合成有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)的单体的结构简式为____;PVC 塑料的中文名称是_____。

7. 列举四种现已公认,对人类有致癌作用的物质____、____和_____。

8. 一种很有前途的甲醇-氧燃料电池的电池图式为



则其负极反应为_____,正极反应为_____,电池总反应式为_____。

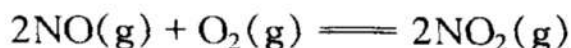
四、计算题(通过计算解答下列各题,共 29 分)

1. 20 °C 时,取甲酸(HCOOH)5.00 g 溶于 1.00 dm^3 水中,测得该溶液的 pH 值为 2.35,试计算此温度下甲酸的解离常数。 $(\text{HCOOH}$ 的相对分子质量是 46。)(5 分)

2. 已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.342 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447 \text{ V}$,求反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ 在 25 °C 时的标准平衡常数。并问当 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,反应自发进行的方向?(5 分)

3. 常温下,用强酸水溶液可溶解难溶于水的氢氧化物,如 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,计算该反应的标准平衡常数。(已知 $K_s^\ominus\{\text{Al}(\text{OH})_3\} = 5 \times 10^{-33}$ 。)(5 分)

4. 已知 NO 的氧化反应及有关的热力学数据如下:



	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	90.4	0	33.9
$S_m^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	210	205	240

(1) 通过计算说明,在 298.15 K 的标准条件下,该反应能否自发进行;

(2) 计算 1000 K 时该反应的 K^\ominus 值。(8 分)

5. 汞蒸气对人体有毒,国家标准规定居民区大气中汞的最高容许浓度为 $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。若现缺少汞蒸气压的数据,请利用下表有关汞的标准热力学数据,计算 25 °C 时汞的饱和蒸气压。此状态

下的汞浓度约为最高容许浓度的多少倍? (已知汞的相对分子质量为 200.6。)
(6 分)

	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{ K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus(298.15\text{ K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
Hg(g)	61.317	31.820	174.96
Hg(l)	0	0	76.29

(Ⅲ) 模拟试卷(三)

一、是非题: 对的在题末括号内填“+”、错的填“-”。(本大题分 10 小题, 每小题 1 分, 共 10 分)

1. 催化剂能使反应速率加快, 但不能改变反应进行的程度。

答()

2. 金属铁比铜活泼, Fe 可以置换 Cu^{2+} , 因而三氯化铁不能腐蚀金属铜。[已知: $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{ V}$ 。]

答()

3. 按照能源分类方法, 石油属于再生能源, 风力属于非再生能源。

答()

4. 反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 就是反应的热效应。

答()

5. 25 ℃ 时, 一定浓度的 H_2S 水溶液中, $c(\text{H}^+):c(\text{S}^{2-}) = 2:1$ 。

答()

6. O_2 是常用的氧化剂, 其氧化能力随所在的溶液中 OH^- 离子浓度的增大而增强。

答()

7. 已知在某温度范围内, 下列气相反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$, 不是(基)元反应。则在此温度范围内, 反应速率与浓度必定不符合下列关系: $v = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$ 。

答()

8. 由于 $K_s^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12} < K_s^\ominus(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$, 所以在白色 AgCl 沉淀中滴入黄色 K_2CrO_4 溶液, 会全部转化为 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀。 答()

9. 对于(自发的)浓差电池:



可由能斯特公式推得, 其 25°C 时的电动势 $E = 0.059 \text{ V} \lg\{c_2/c_1\}$, 且 $c_2 > c_1$ 。 答()

10. 水溶液中, Fe^{3+} 氧化 I^- 的反应, 因加入 F^- 会使反应的趋势变小。 答()

二、选择题: 将一个或两个正确答案的代码填入题末的括号内。若正确答案只有一个, 多选时, 该题为 0 分; 若正确答案有两个, 只选一个且正确, 给 1 分, 选两个且都正确给 2 分, 但只要选错一个, 该小题就为 0 分。(本大题分 15 小题, 每小题 2 分, 共 30 分)

1. 373.15 K 和 101.325 kPa 下, 液态水的气化热为 $40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 相变过程(用下角标 vap 表示气化过程)的 $\Delta_{\text{vap}} S_m$ 为 答()

- (1) $406.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2) $-109.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
(3) $-406.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4) $109.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 已知 a, b, c, d 为四种同类型的配离子, 其稳定常数的大小顺序为 $K^\ominus(\text{稳}, d) > K^\ominus(\text{稳}, c) > K^\ominus(\text{稳}, b) > K^\ominus(\text{稳}, a)$ 。若在一定条件下配离子之间发生转化, 则转换趋势最大的是 答()

- (1) a 转化为 b (2) a 转化为 d
(3) a 转化为 c (4) b 转化为 c

3. 晶格能的大小, 常用来表示 答()

- (1) 共价键的强弱 (2) 金属键的强弱
(3) 离子键的强弱 (4) 氢键的强弱

4. 常温下, 往 $1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ 溶液中加入一些 NaAc 晶体并使之溶解, 可能发生的变化是 答()

- (1) HAc 的 K_a^\ominus 值增大 (2) HAc 的 K_a^\ominus 值减小
(3) 溶液的 pH 值增大 (4) 溶液的 pH 值减小
(5) HAc 的解离度减小

5. 下列电对中,若增加 H^+ 离子的浓度,其氧化性增大的是

答()

- (1) Cu^{2+}/Cu (2) $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$
(3) Fe^{3+}/Fe^{2+} (4) Cl_2/Cl^-

6. 欲增加原电池 $(-)\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}(c^\ominus)||\text{Cu}^{2+}(c^\ominus)|\text{Cu}(+)$ 的电动势,可采取的措施是

答()

- (1) 将 $c(\text{Cd}^{2+})$ 和 $c(\text{Cu}^{2+})$ 都增加到 $2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
(2) 将 $c(\text{Cd}^{2+})$ 增加到 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
(3) 将 $c(\text{Cd}^{2+})$ 和 $c(\text{Cu}^{2+})$ 都减少到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
(4) 将 $c(\text{Cd}^{2+})$ 减少到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
(5) 将 $c(\text{Cu}^{2+})$ 减少到 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

7. 证实核外电子能量量子化的一个关键性实验是 答()

- (1) 阴极射线 (2) 连续光谱
(3) 线状光谱 (4) 光电效应

8. 量子力学中,原子轨道的同义词是

答()

- (1) 电子运动的轨迹 (2) 原子运动轨道
(3) 波函数 (4) 电子云

9. 下述说法中,最符合泡利不相容原理的是

答()

(1) 需要用四个不同的量子数来描述原子中每一个电子的运动状态

- (2) 在一个原子中,四个量子数相同的电子不能多于一个
(3) 充满一个电子壳层要 2、8 或 18、32 个电子
(4) 电子间存在着斥力

10. 下列分子中,键角最大的是

答()

- (1) BF_3 (2) H_2O (3) BeH_2 (4) CCl_4

11. 下列物质与 H_2O_2 水溶液相遇时,能使 H_2O_2 显还原性的

是[已知 $E^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.507 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.151 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.3583 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.695 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.776 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$] 答()

(1) KMnO_4 (酸性) (2) SnCl_2 (3) Cl_2 (4) NaOH

12. 当前科学家们认为引起全球性大气温度升高的主要原因是 答()

(1) 核爆炸 (2) 光化学烟雾

(3) 大气中 CO_2 含量的不断增加

(4) 高空臭氧层“空洞”

13. 测定较纯水中无机物含量的最合适的理化指标是

答()

(1) pH (2) 硬度 (3) 电导率 (4) BOD (5) COD

14. 实验证实下列反应在标准条件下均按正方向进行:



由此判断下列标准电极电势代数值从大到小的排列顺序正确的是 答()

(1) $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-) > E^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$

(2) $E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-) > E^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

(3) $E^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-)$

(4) $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > E^{\ominus}(\text{I}_2/\text{I}^-)$

15. 对于反应 $\text{MnO}_2 + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 从标准电极电势看 $E^{\ominus}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.224 \text{ V} < E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, MnO_2 不能氧化 Cl^- , 但实验室中用 MnO_2 加浓盐酸并加热可以制备氯气。究其原因, 从热力学因素分析, 下列叙述中不正确的是 答()

(1) 两者的 E^{\ominus} 相差不太大

(2) 酸度增加, $E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 也增加

(3) $c(\text{Cl}^-)$ 增加, $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 也增加

(4) 浓度增加,反应速率增大

三、填空题(本大题共 15 小题,总计 33 分)

1. (本小题 1 分)将下列微粒 S^{2-} 、 S^{4+} 、 S ,按半径由小到大的顺序排列,其顺序为(用 $<$ 表示):_____。

2. (本小题 2 分)化学反应速率和化学平衡是两个不同的概念,前者属于_____,后者属于_____范围的问题。

3. (本小题 2 分)将下列物质按 S_m^\ominus (298.15 K)减小的顺序排列: $Ag(s)$, $AgCl(s)$, $Cu(s)$, $C_6H_6(l)$, $C_6H_6(g)$, 为 _____ $>$ _____ $>$ _____ $>$ _____。

4. (本小题 2 分)估计晶体类型:(1) BBr_3 , 熔点 $46^\circ C$, 属 _____ 晶体;(2) KI , 熔点 $880^\circ C$, 属 _____ 晶体。

5. (本小题 2 分)锰的原子序数为 25,作用于它的 4s 某 1 个电子上的有效核电荷数 $Z' =$ _____,作用于 3d 某 1 个电子上的有效核电荷数 $Z' =$ _____。

6. (本小题 2 分)绘出 HF 分子形成时,氢原子的 1s 轨道与氟原子的 $2p_x$ 轨道重叠的示意图:_____

7. (本小题 2 分)CO 分子间存在着 _____ 等三种分子间力,其中以 _____ 力为主。

8. (本小题 2 分)常用塑料的 T_g 比室温 _____,所以它在室温下呈 _____ 态;丁腈橡胶的 T_g 比室温 _____,所以它在室温下呈 _____ 态。

9. (本小题 2 分)浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的下列溶液中, pH 较高者为:(1) NaF 与 $NaBr$ 中的 _____ (2) Na_3PO_4 与 Na_3AsO_4 中的 _____

10. (本小题 2 分)陶瓷材料一般是由 _____ 相、 _____ 相和气相交织而成的多晶态无机材料。

11. (本小题 2 分)用简易热量计测定反应的焓变,由于它并非严格绝热,在实验时间内,热量计与环境发生少量热交换,作温度与时间曲线时,可采用 _____ 方法,适当消

除这一影响。

12. (本小题 2 分)用分析天平称镁条,可选用_____称量法;称 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 可选用_____法称量。

13. (本小题 2 分)实验室中有机溶剂或化学药品起火时,应用_____灭火,不可用_____灭火。

14. (本小题 4 分)若在下列各系统中,分别加入约 1.0 g NH_4Cl 固体,并使其溶解后,对所指定性质的影响如何(填增大、减小或不变),并简单说明原因:

(1) 10 cm^3 $0.10\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氨水溶液的 pH _____,原因是_____;

(2) 10 cm^3 含有 PbCl_2 沉淀的饱和溶液, PbCl_2 的溶解度_____,原因是_____。

15. (本小题 4 分)写出下列电解过程的两极反应式:

(1) 电解 NiSO_4 溶液: 阳极(Ni) _____
阴极(Fe) _____

(2) 电解 Na_2CO_3 溶液: 阳极(Pt) _____
阴极(Pt) _____

四、计算题:根据题目要求,通过计算解答下列各题(本大题共 3 小题,总计 27 分)

1. (本小题 8 分)试计算 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 PbSO_4 在纯水中和在 $0.040\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 溶液中的溶解度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)分别为多少? [已知 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $K_s^\ominus(\text{PbSO}_4) = 1.82 \times 10^{-8}$ 。]

2. (本小题 8 分)反应 $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+$ 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的标准态下可否自发进行? 并求其标准平衡常数 K^\ominus 。(已知 $E^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.58\text{ V}$, $E^\ominus(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0.54\text{ V}$ 。)

3. (本小题 11 分)用于制备半导体硅的反应: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$, 有关热力学数据如下表。试通过计算:

- (1) 判断此反应在 298.15 K 的标准条件下能否自发进行;
 (2) 估计在标准条件下自发进行的最低温度。

	SiO ₂ (s)	C(s)	Si(s)	CO(g)
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-859.4	0	0	-110.5
$S_m^\ominus(298.15\text{ K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	41.84	5.74	18.83	197.56

(IV) 模拟试卷(四)

一、是非题:对的在题末括号内填“+”、错的填“-”。(本大题分 8 小题,共 8 分)

1. 在低温下自发而高温下非自发的反应,必定是 $\Delta_r H_m < 0$, $\Delta_r S_m > 0$ 。 答()

2. 对某一化学反应,其标准平衡常数 K^\ominus 和电动势 E 的数值,都随化学计量数的写法不同而异。 答()

3. 有机高聚物易发生老化,老化主要有链的交联和降解两种不可逆过程,而使其性能变差。 答()

4. 外加电流的阴极保护法是将需保护之金属材料与直流电源的正极相连。 答()

5. 催化剂能加快反应达到平衡的速率,是由于改变了反应的历程,降低了活化能。但反应前后,催化剂的物理和化学性质并不改变。 答()

6. 二元碱 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的碱性弱于三元碱 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。 答()

7. 金或铂能溶于王水,王水中的硝酸是氧化剂,盐酸是配位剂。 答()

8. 橡胶的 T_g 越低、 T_f 越高,则其耐寒性与耐热性越好。 答()

二、选择题:将一个或两个正确答案的代码填入题末的括号

内。若正确答案只有一个,多选时,该题为 0 分;若正确答案有两个,只选一个且正确,给 1 分,选两个且都正确给 2 分,但只要选错一个,该小题就为 0 分。(本大题分 15 小题,每小题 2 分,共 30 分)

1. 在某个多电子原子中,分别可用下列各组量子数表示相关电子的运动状态,其中能量最高的电子是 答()

- (1) $2, 0, 0, -\frac{1}{2}$ (2) $2, 1, 0, -\frac{1}{2}$
(3) $3, 2, 0, -\frac{1}{2}$ (4) $3, 1, 0, +\frac{1}{2}$

2. 下列能源中属于清洁能源的是 答()

- (1) 煤 (2) 汽油
(3) 氢能 (4) 燃料电池

3. 下列各组物质中属于同素异形体的是 答()

- (1) 核裂变原料 ^{235}U 和 ^{238}U (2) 核聚变原料 ^2H 和 ^3H
(3) 金刚石、石墨和 C_{60} (4) 乙醇和二甲醚
(5) 红磷和白磷

4. 各物质浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的下列水溶液中,其 pH 最小的是[已知 $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.77 \times 10^{-5}$, $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.76 \times 10^{-5}$, $K_{a,1}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 9.1 \times 10^{-8}$, $K_{a,2}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-12}$]

答()

- (1) NH_4Cl (2) NH_3 (3) CH_3COOH
(4) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (5) Na_2S

5. 常温下,往 $1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ 溶液中加入一些 NaAc 晶体并使之溶解,可能发生的变化是 答()

- (1) HAc 的 K_a^\ominus 值增大 (2) HAc 的 K_a^\ominus 值减小
(3) 溶液的 pH 增大 (4) 溶液的 pH 减小
(5) HAc 的解离度减小

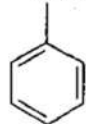
6. 常用的感光材料 AgBr 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 下列溶液中的溶

解度比水中大的有 答()

- (1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2) NH_3 (3) AgNO_3 (4) NaBr

7. 从下列高聚物中选取电绝缘性能最好和最差的(答案中好的写在前) 答()

- (1) $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ (2) $-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$



- (3) $-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ (4) $-\text{CH}_2-\text{C}-)_n$



8. Fe^{2+} 离子的外层电子分布式(即特征电子构型)是

答()

- (1) $3s^2 3p^6 3d^6$ (2) $3d^4 4s^2$
(3) $[\text{Ar}] 3d^5$ (4) $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$

9. 下列各种含氢化合物中不含有氢键的是 答()

- (1) CH_4 (2) H_2O
(3) H_3BO_3 (4) HF

10. 在下列分子中,电偶极矩为零的是 答()

- (1) H_2O (2) CCl_4
(3) CH_3OCH_3 (4) NH_3

11. 冬季建筑施工中,为了保证施工质量,常在浇注混凝土时加入盐类,其主要作用是 答()

- (1) 增加混凝土的强度
(2) 防止建筑物被腐蚀
(3) 降低其中水的结冰温度
(4) 吸收混凝土中的水分

12. 常用于制备合金钢结构材料的金属元素可以是 答()

- (1) Na 和 K (2) Mn 和 W

- (3) Sn 和 Pb (4) Ca 和 Ba

13. 含有细小悬浮物或胶体污染物的水质,最合理的水质处理方法是 答()

- (1) 离子交换法 (2) 反渗透法
(3) 混凝法 (4) 氧化还原法

14. 根据酸碱质子理论,下列化学物质中既可作为酸又可以作为碱的是 答()

- (1) NH_4^+ (2) HCO_3^- (3) H_3O^+ (4) H_2O

15. 下列物质中酸性比 H_2GeO_3 弱的有 答()

- (1) H_3AsO_4 (2) H_2SnO_3 (3) H_3GaO_3 (4) H_3PO_4

三、填空题(本大题共 16 小题,总计 39 分)

1. 电子衍射实验证实了德布罗意关系式: $\lambda = \frac{h}{mv}$,充分说明了电子具有_____性。

2. 在 25 °C 的标准条件时, $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -571.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) =$ _____。

3. H_2O_2 在酸性介质中被 KMnO_4 氧化的离子方程式为_____。

4. 原电池中正极进行_____ (填氧化或还原) 反应, 电解池中_____极进行还原反应。

5. BF_3 分子的空间构型是_____, B 原子的杂化轨道类型是_____。

6. 有广泛应用的苯乙烯、丁二烯和丙烯腈共聚物 ABS 工程塑料的结构简式为_____。

7. 某元素的原子序数为 24, 其外层电子构型是_____, 位于周期表_____区、_____族。

8. 制备有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)的单体的结构简式为_____。

9. 铁钉绕上铜丝后, 铁钉腐蚀加快。如果接触含有 NaCl 、

$K_3[Fe(CN)_6]$ 及酚酞的腐蚀液,则铁钉端变蓝,其腐蚀电池半反应为_____ ;铜丝旁变红,其腐蚀半反应为_____。

10. 对于全球的三大环境污染现象:引起温室效应的主要气体是_____和_____ ;引起臭氧空洞的主要物质是_____ ;引起酸雨的主要大气污染物是_____和_____。

11. 引起环境污染,有“五毒”之称的五种主要重金属,其化学元素符号是_____。(任填4种)

12. 半导体的能带结构,与绝缘体的主要差别在于其禁带_____,导体能带结构的特征是在存在_____带。应用最广的单质半导体是_____和_____,化合物半导体是_____。

13. 在下列六种化合物: $NaCl$ 、 KCl 、 BaO 、 H_2O 、 SiF_4 、 SiI_4 中,其中熔点最高的是_____,晶体熔化时需克服_____力;熔点最低的是_____,晶体熔化时需克服_____力。

14. 已知 $\varphi^\ominus(O_2/OH^-) = 0.401\text{ V}$, 则 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $p(O_2) = p^\ominus = 100\text{ kPa}$ 时,在中性溶液中 $\varphi(O_2/OH^-)$ 的值等于_____。

15. 已知:① $\varphi^\ominus(Fe^{2+}/Fe) = -0.45\text{ V}$

② $\varphi^\ominus(I_2/I^-) = 0.54\text{ V}$

③ $\varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\text{ V}$

④ $\varphi^\ominus(Br_2/Br^-) = 1.07\text{ V}$

⑤ $\varphi^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.36\text{ V}$

⑥ $\varphi^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51\text{ V}$

则在标准状态下:

(1) 上述电对中最强的还原剂为_____,最强的氧化剂为_____。

(2) 选择_____作氧化剂,只能氧化 I^- 、而不能氧化 Br^- 。

(3) 利用③、⑤两电对组成原电池,电池图式为_____。

16. 在某温度下,对于反应 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,测得如下表的动力学数据,则该反应的速率方程为 $v =$ _____,速率常数 k 的数值和单位为 _____,反应级数为 _____ 级。

序号	起始浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$			起始反应速率
	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$	$c(\text{I}^-)$	$c(\text{H}^+)$	$v/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
1	0.010	0.010	0.10	1.75×10^{-6}
2	0.030	0.010	0.10	5.25×10^{-6}
3	0.030	0.020	0.10	10.5×10^{-6}
4	0.030	0.020	0.20	10.5×10^{-6}

四、计算题:根据题目要求,通过计算解答下列各题(本大题共 3 小题,总计 23 分)

1. (7 分)将盐酸和同浓度氨水按 1:2 体积比混合,求该溶液的 pH 和离子酸 NH_4^+ 的 K_a 值。已知 NH_3 的 $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$

2. (9 分)试利用标准热力学函数数据,通过计算回答汽车尾气净化反应:



(1) 在 25 °C 的标准条件下能否自发进行? 并(用一句话)说明人们为此反应寻求高效催化剂有无现实意义。

(2) 估算在 600 °C 时该反应的标准平衡常数 K^\ominus

标准热力学函数	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	90.25	-110.52	0	-393.50
$\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	86.57	-137.15	0	-394.36
$S_m^\ominus(298.15\text{K})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	210.65	197.56	191.50	213.64

3. (7分)我国规定工业废水中有毒物质 Cd^{2+} 降低到 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下才可以排放。

① 换算为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为单位的 Cd^{2+} 浓度为多少?

② 若用加消石灰中和沉淀法除去 Cd^{2+} , 按理论上计算, 废水中 pH 应控制多少?

已知: 镉的摩尔质量 $112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的 $K_s = 5.27 \times 10^{-15}$ 。

III. 模拟试卷参考答案

(I) 模拟试卷(一) 参考答案

一、是非题

1. + 2. - 3. - 4. - 5. +
6. + 7. - 8. - 9. + 10. -

二、选择题

1. (3) 2. (4) 3. (4) 4. (2) 5. (1)
6. (2) 7. (5) 8. (1,3) 9. (1,4) 10. (1,3)
11. (1) 12. (3) 13. (3) 14. (3,4)

三、填空题

1. 1.7×10^{-25}
2. 减小,减小,正,增大
3. 四, II B, $5s^2 5p^2$
4. $k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{O}_2)$, 三
5. I A, HCl (凡合理即可); VII A, NaH (凡合理均可)
6. 氧化; O_3 、PAN、醛类等二次污染物和 NO_x 、 C_xH_y 等一次污染物的混合物。
7. 本题反应式凡合理即可, 如
$$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
$$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{O}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$$

8. VI B, II B, I B, III B
9. 离子, 金属, 分子, 分子, 原子
10. 5.6; H_2SO_4 ; 能源以燃煤为主, 且大多不脱硫, 而汽车交通尚不太发达。
11. 核能、天然气、太阳能、氢能、生物质能、燃料电池等选 3 项均可。

四、计算题

$$\begin{aligned}
 1. \quad c(\text{H}^+) &= \sqrt{K_a(\text{HAc}) \times \{c(\text{HAc})/c^\ominus\}} \times c^\ominus \\
 &= \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.51} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\
 &= 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)/c^\ominus = 3 - \lg 3.0 = 2.5$$

所以,米醋的酸性比酸雨的平均酸性大,与那次较强酸性降水相等。

$$2. \quad c(\text{Ag}^+) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Br}^-)/c^\ominus \geq K_s^\ominus(\text{AgBr})/\{c(\text{Ag}^+)/c^\ominus\}$$

$$c(\text{Br}^-) \geq (5.35 \times 10^{-13}/2.0 \times 10^{-4}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2.7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以加入 NaBr 的质量:

$$m \geq (2.7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times (103 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 1.0 \text{ dm}^3 = 2.8 \times 10^{-7} \text{ g}$$

$$3. \quad (1) \quad E^\ominus = E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$= 1.07 \text{ V} - 0.77 \text{ V} = 0.30 \text{ V}$$

$$(2) \quad \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -nFE^\ominus = -2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.30 \text{ V}$$

$$= -57.89 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad (-) \text{Pt} | \text{Fe}^{3+}(c^\ominus), \text{Fe}^{2+}(c^\ominus) || \text{Br}^-(c^\ominus) | \text{Br}_2(l) | \text{Pt}(+)$$

$$(4) \quad E = E^\ominus - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{\{c(\text{Fe}^{3+})/c^\ominus\}^2 \{c(\text{Br}^-)/c^\ominus\}^2}{\{c(\text{Fe}^{2+})/c^\ominus\}^2}$$

$$= 0.30 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \left(\frac{0.1}{10} \right)^2 = 0.42 \text{ V}$$

$$4. \quad (1) \quad \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) = -32.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

所以在常温常压下合成氨反应可自发进行。

$$(2) \quad \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298 \text{ K}) = -92.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum \nu_B S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

$$= (2 \times 192.3 - 191.5 - 3 \times 130.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -198.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以标准条件下自发进行的最高温度:

$$T \leq \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})} = \frac{-92.86 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-198.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 467.3 \text{ K} (\text{或 } 194.1^\circ \text{C})$$

$$(3) \quad \Delta_r G_m^\ominus(400 \text{ K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

$$= [-92.86 - 400 \times (-0.1987)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -13.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1. c(\text{HCOOH}) = \frac{5.00/46}{1.00} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.35 \text{ 即 } c(\text{H}^+) = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$c(\text{平衡})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 0.11 - 4.5 \times 10^{-3} \quad 4.5 \times 10^{-3} \quad 4.5 \times 10^{-3}$$

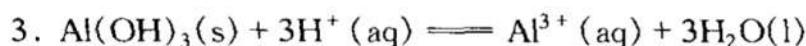
$$K_a(\text{HCOOH}) = (4.5 \times 10^{-3})^2 / (0.11 - 4.5 \times 10^{-3}) = 1.8 \times 10^{-4}$$

$$2. \lg K^\ominus = nE^\ominus / 0.05917 \text{ V} = 2[0.342 - (-0.447)] \text{ V} / 0.05917 \text{ V} \\ = 26.60$$

$$K^\ominus = 4.5 \times 10^{26}$$

$$E = E^\ominus - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \frac{c(\text{Fe}^{2+})/c^\ominus}{c(\text{Cu}^{2+})/c^\ominus} = 0.789 \text{ V} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \frac{1.0}{0.1} \\ = 0.730 \text{ V} > 0$$

所以反应正向自发。



$$K^\ominus = \frac{c(\text{Al}^{3+})/c^\ominus}{\{c(\text{H}^+)/c^\ominus\}^3} = \frac{c(\text{Al}^{3+})/c^\ominus}{\{c(\text{H}^+)/c^\ominus\}^3} \times \frac{\{c(\text{OH}^-)/c^\ominus\}^3}{\{c(\text{OH}^-)/c^\ominus\}^3} \\ = \frac{K_s^\ominus \{\text{Al}(\text{OH})_3\}}{(K_w^\ominus)^3} = 5 \times 10^{-33} / (1 \times 10^{-14})^3 = 5 \times 10^9$$

K^\ominus 很大,说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于强酸反应程度很大。

$$4. (1) \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298\text{K}) \\ = (33.9 \times 2 - 90.4 \times 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -113.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = \sum \nu_B S_{m,B}^\ominus(298\text{K}) = (2 \times 240 - 2 \times 210 - 205) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = -145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ = [-113.0 - 298.15 \times (-145 \times 10^{-3})] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -69.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

所以在 298.15K 的标准条件下,该反应正向自发。

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - 1000 \times \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ = 32.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\ominus(1000\text{K}) = -\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K})/RT \\ = -32.0 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1000\text{K}$$

$$= -3.849$$

$$K^{\ominus}(1000\text{K}) = 2.13 \times 10^{-2}$$

5. 汞的气化: $\text{Hg}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^{\ominus}(298\text{K}) = 31.820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^{\ominus}(298\text{K}) = -\Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K})/RT$$

$$= -31.820 \times 10^3 / 8.314 \times 298.15 = -12.84$$

$$K^{\ominus}(298\text{K}) = 2.66 \times 10^{-6}$$

$$\text{又 } K^{\ominus} = p(\text{Hg})/p^{\ominus}$$

$$\text{所以 } p(\text{Hg}) = K^{\ominus}(298\text{K}) \times p^{\ominus} = (2.66 \times 10^{-6}) \times 10^5 \text{ Pa} = 0.266 \text{ Pa}$$

$$\text{若将汞蒸气按理想气体处理则 } pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$\text{则浓度 } c = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

$$= \frac{(0.266 \text{ Pa}) \times (200.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})} = 0.0215 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{所以 } \frac{c}{\text{最高容许浓度}} = \frac{0.0215 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}}{0.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}} = 7.2 \times 10^4 (\text{即高 } 72000 \text{ 倍})$$

(Ⅲ) 模拟试卷(三) 参考答案

一、是非题

1. + 2. - 3. - 4. - 5. -
6. - 7. - 8. - 9. + 10. +

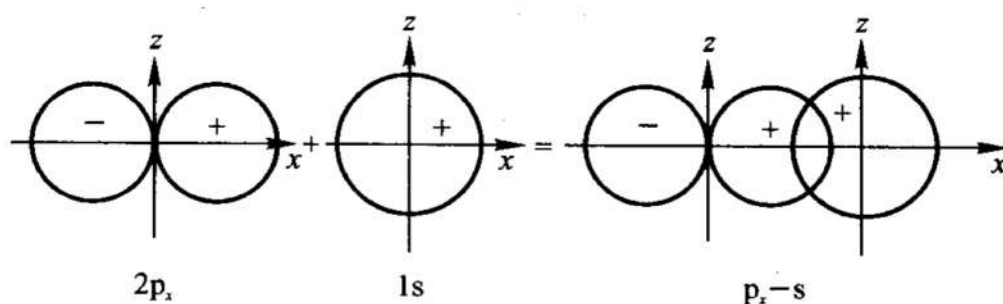
二、选择题

1. (4) 2. (2) 3. (3) 4. (3,5) 5. (2)
6. (4) 7. (3) 8. (3) 9. (2) 10. (3)
11. (1,3) 12. (3) 13. (3) 14. (3) 15. (3,4)

三、填空题

1. $\text{S}^{4+} < \text{S} < \text{S}^{2-}$
2. 化学动力学; 化学热力学
3. $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) > \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) > \text{AgCl}(\text{s}) > \text{Ag}(\text{s}) > \text{Cu}(\text{s})$
4. 分子, 离子
5. 3.60, 5.60

6.



7. 取向力,诱导力,色散力;色散力

8. 高,玻璃;低,高弹

9. (1) NaF, (2) Na₃AsO₄

10. 晶,玻璃

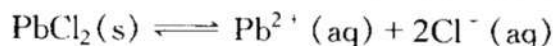
11. 外推

12. 直接,减量

13. 湿布或砂,水

14. (1) 变小;NH₄⁺ 同离子效应,使氨水的解离度减小

(2) 降低;Cl⁻ 同离子效应,使下列溶解平衡逆向移动:

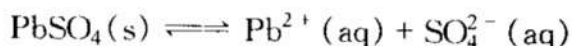


15. (1) $\text{Ni} - 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}$

(2) $4\text{OH}^{-} - 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$

四、计算题

1. 设 PbSO₄ 在纯水的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 在 Na₂SO₄ 中的溶解度为 $y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则



纯水中浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

x

x

Na₂SO₄ 溶液中浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

y

$0.040 + y$

$$K_s^{\ominus} = 1.82 \times 10^{-8} = x^2 \quad x = 1.35 \times 10^{-4}$$

$$K_s^{\ominus} = 1.82 \times 10^{-8} = y(0.040 + y) \approx 0.040 y \quad y = 4.55 \times 10^{-7}$$

所以 PbSO₄ 在纯水和 Na₂SO₄ 中的溶解度分别为 $1.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $4.55 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

2. 电动势 $E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{I}_3^{-}/\text{I}^{-}) - E^{\ominus}(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3)$

$$= 0.54 \text{ V} - 0.58 \text{ V}$$

$$= -0.04 \text{ V} < 0$$

故 25° 的标准态时此反应非自发。

$$\lg K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}}{0.059 \text{ V}} = \frac{2 \times (-0.04 \text{ V})}{0.059 \text{ V}} = -1.36$$

$$K^{\ominus} = 0.044$$

$$\begin{aligned} 3. (1) \Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) &= \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^{\ominus}(298\text{K}) \\ &= [2(-110.5) - (-859.4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 638.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K}) &= \sum \nu_B S_{m,B}^{\ominus}(298\text{K}) \\ &= [18.83 + 2 \times 197.56 - 41.84 - 2 \times 5.74] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 360.63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K}) &= \Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) - T \Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K}) \\ &= [638.4 - 298.15 \times 0.36063] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 530.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \gg 0 \end{aligned}$$

298.15K 的标准条件下反应非自发。

(2) 自发的最低温度

$$T = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})}{\Delta_r S_m^{\ominus}(298\text{K})} = \frac{638.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{360.63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1770 \text{ K}$$

(IV) 模拟试卷(四) 参考答案

一、是非题

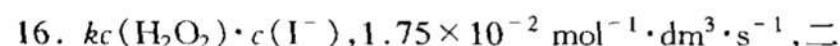
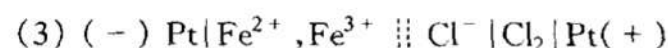
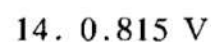
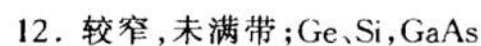
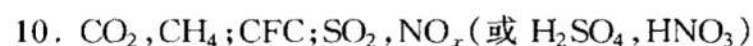
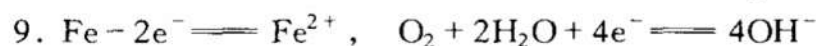
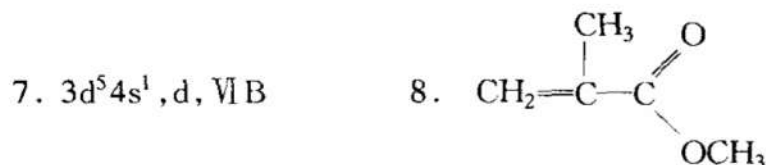
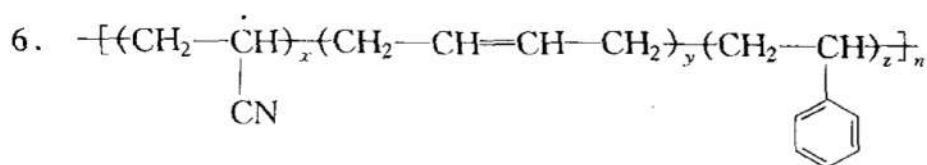
1. - 2. - 3. + 4. - 5. -
6. - 7. + 8. +

二、选择题

1. (3) 2. (3,4) 3. (3,5) 4. (3) 5. (3,5)
6. (1,2) 7. (1,4) 8. (1) 9. (1) 10. (2)
11. (3) 12. (2) 13. (3) 14. (2,4) 15. (2,3)

三、填空题

1. 波动
2. $-285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3. $5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{O}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
4. 还原, 阴
5. 平面三角形, sp^2 杂化



四、计算题

1. 盐酸和氨水反应后, 剩余 $c(\text{NH}_3)$ = 生成的 $c(\text{NH}_4^+)$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg c(\text{NH}_3)/c(\text{NH}_4^+) = 5 - \lg 1.77 = 4.75$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9.25$$

$$K_{a, \text{NH}_4^+} = K_w / K_{b, \text{NH}_3} = 10^{-14} / 1.77 \times 10^{-5} = 5.65 \times 10^{-10}$$

$$\begin{aligned} 2. (1) \Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) &= \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298\text{K}) \\ &= [(-394.36) - 86.57 - (-137.15)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -343.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \ll 0, \text{ 可自发进行} \end{aligned}$$

寻找催化剂有现实意义, 以加速热力学判定可自发进行的反应。

$$\begin{aligned} (2) \Delta_r H_m^\ominus(873\text{K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298\text{K}) \\ &= [-393.50 - 90.25 - (-110.52)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -373.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(873\text{K}) &\approx \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = \sum \nu_B S_{m,B}^\ominus(298\text{K}) \\ &= \left[\frac{1}{2} \times 191.50 + 213.64 - 210.65 - 197.56 \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -98.82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(873\text{K}) &\approx [-373.23 - 873.15(-98.82 \times 10^{-3})] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -286.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= -\Delta_r G_m^\ominus(873\text{K})/RT = -(286.95 \times 10^3)/8.314 \times 875.15 \\ &= 39.53\end{aligned}$$

$$K^\ominus = 1.47 \times 10^{17}$$

$$3. \quad c(\text{Cd}^{2+}) \leq 0.10 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} / 112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned}c(\text{OH}^-) &\geq \sqrt{K_s/c(\text{Cd}^{2+})} = \sqrt{5.27 \times 10^{-15}/8.9 \times 10^{-7}} \\ &= 7.7 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})\end{aligned}$$

$$\text{pOH} \leq 4.11$$

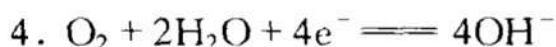
$$\text{pH} \geq 9.89$$

IV. 模拟试卷解题指导与 试题分析

(I) 模拟试卷(一) 解题指导与试题分析

一、是非题

1. 从 $\Delta_r H \approx E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})}$ 可知。
2. 电子运动无轨道可言, 只能用概率来描述。
3. 要考虑 H^+ 放电变 H_2 有较大的超电势 η_{H_2} , 使其放电变得比 Zn^{2+} 放电更为困难。



$$E = E^\ominus + \frac{0.05917V}{4} \lg \frac{p(O_2)/p^\ominus}{\{c(OH^-)/c^\ominus\}^4}$$

可见 $p(O_2)$ 大(即 O_2 浓度大)的部位, E 也大, 应作为腐蚀电池的阴极。 $p(O_2)$ 小的部位, 则 E 也小, 作为腐蚀电池的阳极, 其金属表面先被腐蚀。

8. 只有相同类型的配离子才能作此类对比。

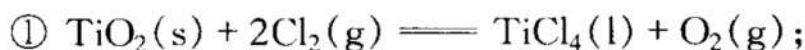
10. 按热力学第一定律, 总能量守恒, 能量既不会减少也不会无中生有, 它只关心能的“量”并不研究能的“质”。能源危机的实质是讲能的“质”在衰退, 要用热力学第二定律来说明。

二、选择题

3. 热力学函数变 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r S$ 只与反应趋势及平衡相关, 而活化能 E_a 代表反应进行需要克服的能垒高低。

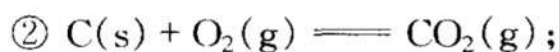
4. 热力学判定可自发进行的反应, 若受某些动力学因素的限制(如活化能太高), 就不一定能实现(如常温常压下合成氨在工业

上尚无法实现)。而热力学判断不能自发进行的反应,可以改变条件使其实现。例如串联一个 $\Delta_r G_{m,2}$ 很小(负值很大)的反应,使之能抵消原反应的 $\Delta_r G_{m,1}$ 而有余,则反应 3(即反应 1 + 反应 2)就可自发进行。即利用反应的耦合使不能进行的反应得以通过另外的途径而进行。例如若想用 TiO_2 制备 TiCl_4 :



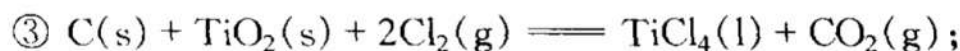
$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus(298\text{K}) = 152.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_{m,1}^\ominus$ 为正值很大的非自发反应。如果将其与反应②耦合:



$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus(298\text{K}) = -394.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则反应① + ②得



$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus(298\text{K}) = -242.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \ll 0$$

因此这个反应就是可能的了。

6. NH_3 和 H_2O 都是单齿配体,一个中心离子 Co^{3+} 同时与 4 个 NH_3 及 2 个 H_2O 以配位键结合,故其配位数为 6。

7. 应记住热化学中对完全燃烧时产物的规定: $\text{C} \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 等。

8. 规定标准氢电极的电极电势为零,即 $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ 而 $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) \neq 0$ 。有些易钝化的活泼金属如 Al 、 Cr 等往往不易被腐蚀。

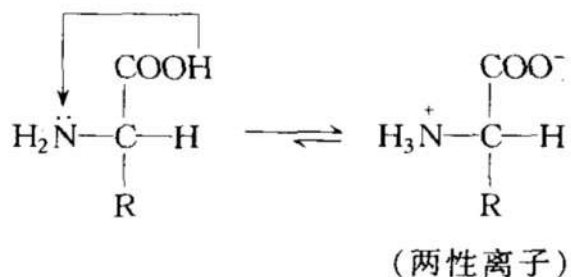
10. 赖氨酸是人体的必需氨基酸。酶是具有催化作用的蛋白质,人的新陈代谢和一切生物化学反应都是在酶的催化下进行的。

11. 根据 As 、 P 、 Se 、 Br 元素在周期表中的位置及氢氧化物酸碱性的三条规律(同周期、同族、同一元素的高低价)判断。

12. 从杂化轨道理论等判断分子的空间构型,确定分子是否有极性。若为 $\mu = 0$ 的非极性分子,则熔化时只需克服色散力。尤其应注意甲醚中氧(似水中氧)是以不等性 sp^3 杂化轨道成键

的,故甲醚为 V 字形结构的极性分子。

13. 非必需氨基酸也是人体所必需的,只是它不同于必需氨基酸是人体可以自身合成的。氨基酸从表面看有酸性的一COOH,又有碱性的一NH₂,其实氨基酸通常以两性离子存在(是分子内进行酸碱反应的结果):



所以氨基酸既有显酸性的一NH₃⁺(可给出质子 H⁺),又有显碱性的一COO⁻(能结合质子),属两性物质。

14. 形成顺反异构体的条件是分子中有双键,且两个双键碳原子(氮、磷等其他原子也可)各连有两个不同的原子或基团。

三、填空题

1. 运用多重平衡规则求解。

5. 元素周期律虽已形成了完整的体系,但却也存在着一些问题。氢在元素周期表中的位置问题是个典型的例子。当初门捷列夫把它安置在第Ⅰ族中,后来有人把它改放在第Ⅶ族中。目前在多数的元素周期表中,第Ⅰ主族和第Ⅶ主族中都有它。还有的是两族都没有它,而把它放置在两族之间,或者一个“孤独”的位置上。每种处置方法都有其一定的理由和不足。

8. 副族元素横向族间性质的变化(尤其是化学性质的变化)不像主族元素之间那么明显而有规律,但某些性质如熔点、导电性(及硬度)等的高低差别却十分明显:W 是金属中熔点最高的,而 Hg 则是金属中熔点最低的。化学活泼性第Ⅲ副族较为突出:一是明显较其余副族活泼,活泼程度似镁;二是同族自上而下活泼性增加(似主族变化规律,而与其他副族的变化规律相反)。

四、计算题

1. 我国是当前世界的三大酸雨区之一。酸雨危害很大,一定要抓紧治理和控制。

3. ③ $E^{\ominus} > 0$, 所以该原电池可以自发供电。原电池图式是国际通用“语言”要学会正确表示。应特别注意的是: 本题两个电对均无金属参与, 故要配以惰性电极 Pt; 盐桥(双垂虚线)两边必须是溶液, 左边负极 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 同处一液(书写时两种离子的先后次序随意)用逗号分开, 右侧液态 Br_2 与溶液 Br^- 有相界“|”(单垂线)。

4. 合成氨是个“--型”反应, 即放热的熵减小的反应, 属低温自发高温非自发型反应。400K 的标准条件下, $K^{\ominus} = 55.9$, $\Delta_r G_m^{\ominus}(400\text{K}) = -13.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 仍然是热力学自发过程。转变温度的高低决定于反应的本质和外界条件。应用吉布斯等温方程式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 时要尤其注意 ΔS 中能量单位是 J, 不同于 ΔG 和 ΔH 中的 kJ; 在利用 $\ln K^{\ominus} = -\Delta_r G_m^{\ominus}/RT$ 公式时, 除了注意 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与 R 中的能量单位要一致外, 尤其要求 K^{\ominus} 与 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的温度要一致, 切记 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是温度的线性函数(惟一条件是 $\Delta_r H$ 与 $\Delta_r S$ 基本不随温度而变)。

(II) 模拟试卷(二) 解题指导与试题分析

一、是非题

2. NaCl 可看作全部解离, i 接近 2, 沸点会上升得更多。

3. 水化离子的标准熵可以小于零。

8. 生物体中不仅酶具有催化作用, 如核糖核酸 RNA 具有自催化作用。

10. 无序能(属低级能)转变为有序能(属高级能)是有条件的、不完全的。

二、选择题

1. (C)速率的快慢只影响达到平衡的时间,并不能改变平衡状态。

(D)只对标准态条件下的反应才是正确的。因为 $\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(T)/RT$, $K^\ominus > 1$, 表示 $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$, 即在温度 T 时的标准态条件下该反应吉布斯函数变小于零, 反应自发。(任意状态时要用 $\Delta_r G_m(T) < 0$ 判断反应自发性。)

8. 无机物溶于水以正离子或负离子状态存在, 会影响电导率, 不一定影响 pH、硬度或 COD。

9. 移液管、滴定管、热量器(杯)、pH 计的电极都应该最后用待测或待装溶液洗涤(热量器、pH 计的电极通常也可在洗涤后用吸水纸吸干的方法, 以保证待测液的浓度不被去离子水稀释)。配制水溶液的容量瓶和滴定用的容器锥形瓶只需用纯净水洗净, 既不必干燥, 更不能用待装液或待测液洗涤。

10. 缩聚反应的单体一般都是双官能团的, 如乙二醇和对苯二甲酸。惟甲醛比较特殊, 虽是单官能团也易进行缩聚(参见习题 7.6 的“点评”。

11. CsCl 、 NaCl 和 BaCl_2 都是典型的离子晶体, 而 AlCl_3 为过渡型晶体(因离子极化作用较大), 所以 AlCl_3 熔点较低。

15. 艾滋病病毒离开人体后, 在体外生存能力很弱, 阳光、空气都可以把它杀死。所以, 一般的生活接触如同一室办公, 同乘一辆车、共同进餐、握手、拥抱等, 是不会感染上艾滋病的。

三、填空题

1. 判断的关键是中心原子所在族数及成键数。第 III 主族的硼有 3 个价电子又形成三个共价单键, 价电子全部用于成键, 一定是空间结构对称(正三角形)的 sp^2 杂化, 故为非极性分子。第 V 主族的磷有 5 个价电子只形成三个共价单键, 尚余一对孤对电子, 故属不等性 sp^3 杂化, 对应于三角锥形的极性分子。

2. 根据近似能级图(需熟记!), 可排出极大多数原子的核外电子分布, 即可了解其外层电子构型(即特征电子构型)及其与周

期表中位置的关系。

3. 应联系周期系熟记一些两性元素和两性氢氧化物。

7. 为了自己和人类的健康,应了解致癌物质及其来源。

8. 还原剂甲醇的氧化产物及氧化剂 O_2 (在强碱性介质中)的还原产物可按常规推测。

四、计算题

1. 根据甲酸的溶解度求出浓度,由 pH 用反对数求 H^+ 浓度,而 $c(H^+) = c(HCOO^-)$,即可利用解离平衡方程式,由平衡时三种粒子的浓度求出 K_a 。

3. 常温下 $K_w^\ominus = 1 \times 10^{-14}$ 。 K^\ominus 表达式中分子分母同乘一个不等于零的数 $\{c(OH^-)\}^3$,其值不变。这是解题的关键环节。

4. 注意化学计量数 ν_B 的影响,及 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 是温度的线性函数(因 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本不随温度而变)。

5. 借气化或升华相平衡过程,利用标准热力学数据估算相应物质某温度时的蒸气压(或估算某固态物质的分解温度)也是一种重要应用。汞是所有金属中挥发性最强的。汞蒸气会使人慢性中毒,引起牙齿松动、毛发脱落、神经错乱等,所以要严加控制。若万一使用汞时撒落务必收集起来,对于遗留在缝隙处的汞,可以撒上硫磺粉,使汞转化为难溶的 HgS 。储藏汞必须密封,若不密封则应在表面覆盖一层 10% $NaCl$ 溶液或乙二醇、甘油等,以免汞挥发出来。

(Ⅲ) 模拟试卷(三) 解题指导与试题分析

一、是非题

4. 只有在等压条件下才成立,即 $\Delta_r H = q_p$ 。

5. H_2S 很难解离且二级解离(才产生 S^{2-})更难,故 $c(H^+) \approx c(HS^-) \gg c(S^{2-})$,且 $c(H^+) = c(HS^-) + c(S^{2-})$ 。

7. 虽然 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 是复合反应,但依此不能反推一定不能满足质量作用定律,实验早已证明其速率方程为 $v = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$ 。

8. 只有相同类型的难溶物才可作这样的比较,因为溶解度 $\text{AgCl} < \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (与 K_s 的大小次序刚好相反),即在阴离子 (Cl^- 与 CrO_4^{2-}) 浓度相近时,产生 AgCl 沉淀所需 Ag^+ 的浓度更小。

10. 因 F^- 会与 Fe^{3+} 生成配合物 $[\text{FeF}_6]^{3-}$,降低氧化态物质 Fe^{3+} 的氧化性[即使 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 降低]。

二、选择题

1. 100°C 、 101.325 kPa 条件下水的汽化是个恒温可逆过程,所以 $\Delta_{\text{vap}}S_m = q_r/T$ 。

2. K^\ominus (由大变小)相差越大,转化反应的 K^\ominus 越大,转化趋势越大。

5. 从电极反应可以看出 H^+ 浓度是否影响电极电势及影响的大小程度。

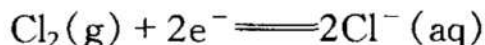
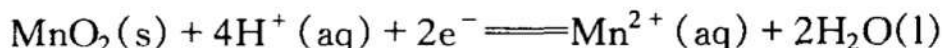
7. 因 $E = h\nu$,原子光谱是线状光谱,频率 ν 的不连续反映了核外电子能量的不连续(即核外电子能级量子化)。

10. 用杂化轨道可判断有关分子的杂化轨道类型和相对应的空间构型: BF_3 — sp^2 杂化,键角 120° (正三角形构型); H_2O 为不等性 sp^3 杂化,键角 $> 90^\circ$ 、 $< 109^\circ 28'$ (构型, V 字形); BeH_2 为 sp 杂化,键角 180° (直线形构型); CCl_4 为 sp^3 杂化,键角 $109^\circ 28'$ (构型, 正四面体)。

11. H_2O_2 作还原剂的电极电势为 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.695\text{V}$,所以凡 $E^\ominus > 0.695\text{V}$ 的氧化态物质在标准态时均可将 H_2O_2 氧化。

15. 实验室用 MnO_2 加浓盐酸并加热制备氯气,有动力学因素和热力学因素共同起作用(参见 4.17 题解)。本题只研究热力学因素。两者的 E^\ominus 相差不大是前提。从两个半反应可作热力学

分析的出发点。



用浓盐酸即 $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = 12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 根据平衡移动原理(或能斯特公式), $c(\text{H}^+)$ 增大使 MnO_2 更易得电子、氧化性增强, $E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$ 升高; $c(\text{Cl}^-)$ 增大又使 Cl^- 更易失电子、还原性增强, $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 降低。同时, 加热从热力学考虑, 会减小 Cl_2 的逸出分压, 也会使 $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 降低。导致 $E(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) > E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ 。

三、填空题

1. 原子态硫失去电子, 粒子半径减少, 得到电子变成 S^{2-} , 粒子半径大大增加。

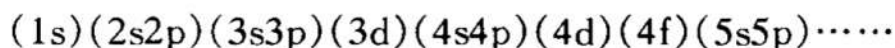
3. 一般情况下, (气态物质的熵) > (液态物质的熵) > (固态物质的熵)。又 $\text{AgCl}(\text{s})$ 、 $\text{Ag}(\text{s})$ 与 $\text{Cu}(\text{s})$ 三种固态物质有较好的可比性: Cu 与 Ag 同处周期表第 I 副族, 原子结构类似, 但 Ag 比 Cu 复杂; 而 AgCl 是银的化合物, 比单质 Ag 更复杂。分子内无序度大、结构复杂熵值较大。故有熵值: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) > \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) > \text{AgCl}(\text{s}) > \text{Ag}(\text{s}) > \text{Cu}(\text{s})$ 。

5. 在多电子原子中, 电子不仅受到原子核的吸引, 而且电子与电子之间存在着排斥作用。若将其他电子对某个电子的排斥作用, 归结为抵消一部分核电荷的作用(称为屏蔽效应^①), 则在多电子原子中, 对指定电子来说, 它受到核的作用不是核电荷 Z , 而是有效核电荷 $Z' = Z - \sum \sigma$, σ 为屏蔽常数, $\sum \sigma$ 为其余电子的 σ 的总和。 σ 的大小与受屏蔽电子所处的状态, 以及对该电子发生屏蔽作用的其余电子的数目和状态有关。

① 屏蔽效应和有效核电荷在“普通化学课程教学基本要求(少学时)”及“试题库”中都不作基本要求(作选学内容)。浙江大学编《普通化学》第四、第五版也均未涉及。

按斯莱脱(J. C. Slater)规则可确定 σ 值,方法如下。

先将核外电子按下列顺序分组(即将 s 轨道和 p 轨道合成一组,而 d 或 f 轨道则各自成为一组)。



若设被屏蔽的电子为第 n 层电子,则 σ 取值为:

- (1) $(n+1)$ 或更外层电子对 n 层电子的 $\sigma=0$;
- (2) n 层电子对 n 层电子的 $\sigma=0.35$ ($n=1$ 时, $\sigma=0.30$);
- (3) $(n-1)$ 层电子对 n 层电子的 $\sigma=0.85$;
- (4) $(n-2)$ 层或更内层电子对 n 层电子的 $\sigma=1.00$;

(5) 若被屏蔽电子为 d 或 f 轨道电子,则其后面各组的 $\sigma=0$, 前面各组的 $\sigma=1.00$, d 或 f 同组内电子的 $\sigma=0.35$ 。

例如 Mn 的 $Z=25$, 电子的分组为 $(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^5)(4s^2)$ 。作用在 4s 某个电子上的有效核电荷 $Z' = Z - \sum \sigma = 25 - (1 \times 0.35 + 13 \times 0.85 + 10 \times 1.00) = 3.60$ 。作用在 3d 某个电子上的有效核电荷 $Z' = Z - \sum \sigma = 25 - (2 \times 0 + 4 \times 0.35 + 18 \times 1.00) = 5.60$ 。

由此可见 Mn 的 3d 电子受到的有效核电荷比 4s 电子的大, 因此锰的 4s 能级较 3d 为高, 即 $E_{4s} > E_{3d}$ 。

6. 要注意成键轨道的对称性匹配和最大重叠条件。

9. 判断的依据是组成盐的阴离子所对应的酸的酸性强弱不同。酸性: $\text{HBr} > \text{HF}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4$ 。前者符合非含氧酸酸性一般规律(HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 水溶液的酸性逐渐增强), 当然我们更清楚的是氢氟酸为中强酸(教材附录 6 中知 HF 的 $K_a = 3.53 \times 10^{-4}$, 与 HNO_2 的酸性相近), 而氢溴酸是强酸。后者符合含氧酸酸性变化的三条规律之一——同族自上而下酸性减弱。本题也可根据酸碱质子理论, 从离子碱的强弱直接判断。

10. 陶瓷材料一般是将粉状的原料以适当方法成型, 经过高温烧成的烧结体, 是由多晶体组成的无机材料, 不像晶体材料那样

的整块单晶体。它由晶相、晶界、玻璃相和气相等交织而成。

四、计算题

2. I_2 在水中溶解度虽然很小,但在 KI 溶液中的溶解度却明显增大。原因是 I_2 与 I^- 生成了配离子 I_3^- ,但多碘化钾溶液的性质与碘溶液相同,所以 $E^\ominus(I_3^-/I^-)$ 即 $E^\ominus(I_2/I^-)$ 。若在碱性介质中 AsO_3^{3-} 可被 I_2 定量地氧化为 AsO_4^{3-} (是分析化学中的一个重要反应)。上述酸性介质中的非自发反应,在碱性介质中却变成 K^\ominus 很大的自发反应(你能解释吗?)。

3. 这是个吸热的熵增大的(+ +型)反应,低温非自发高温自发,所以有一个自发进行的最低温度。

(IV) 模拟试卷(四) 解题指导与试题分析

一、是非题

1. 根据 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 判别。
2. E 是强度性质,与反应中化学计量数的选配无关。(参见 4.1(3)题的“点评”)
5. 反应前后催化剂的物理性质(如粒度)往往发生改变。
6. 按一般规律,元素高价氢氧化物的酸性较强、碱性较弱。

二、选择题

1. 多电子原子中电子的能量与 n 、 l 两个量子数有关, n 及 l 值越大,相关电子的能量越高。
3. 区别同素异形体(3 与 5)与同位素(1 与 2)及同分异构体(4)这三个重要化学基本概念。
5. Ac^- 同离子效应使 HAc 解离平衡逆向移动, HAc 的 α 减小、溶液 pH 增大(酸性减弱)。
6. Ag^+ 或 Br^- 的同离子效应均会减小 $AgBr$ 在水中的溶解度, $S_2O_3^{2-}$ 或 NH_3 均会与 Ag^+ 生成配合物而使 $AgBr$ 的溶解度增大。

7. 分子对称性好、极性小的(1)聚四氟乙烯电绝缘性最好;有强极性基团的极性高聚物(4)聚甲基丙烯酸甲酯电绝缘性最差。

8. Fe 变成 Fe^{2+} 是失去 $4s^2$ 电子。 $[\text{Ar}]$ 表示内层电子(也称原子实)具有氩原子的电子层结构,如 $[\text{Ar}] 3d^5$ 即代表 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ 。

9. 注意 H_3BO_3 中含有 3 个 $-\text{O}-\text{H}$ 键,可表示为 $\text{B}(\text{OH})_3$,所以能形成氢键。

10. 先判断分子的极性,只有非极性分子的电偶极矩才等于零。而分子的极性取决于这些多原子分子的空间构型和中心原子成键的杂化轨道。应特别注意甲醚中氧(类似于水中的氧)采用不等性 sp^3 杂化轨道成键,为极性分子 $\mu > 0$ 。

14. 凡既能给出质子(H^+)又能结合质子的物质如酸根(HCO_3^-)和 H_2O ,皆为两性物质。

15. 应熟记氢氧化物酸碱性的三条规律(同周期、同族、同一元素的高低价)及重要元素在周期表中的位置。如

族 周期	Ⅲ A	Ⅳ A	Ⅴ A	酸性
三	Al	Si	P	$\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4 >$
四	Ga	Ge	As	$\text{H}_2\text{GeO}_3 \left\{ \begin{array}{l} > \text{H}_2\text{SnO}_3 \\ > \text{H}_3\text{GaO}_3 \end{array} \right.$
五	In	Sn		

三、填空题

2. 按生成焓的定义,液态水的摩尔生成焓相对于反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的焓变。

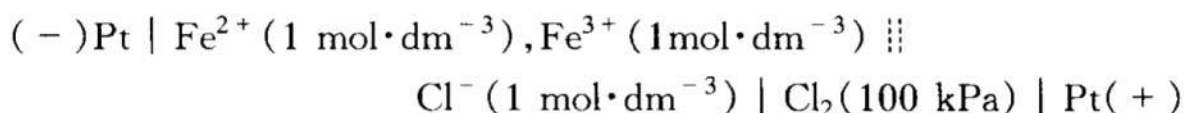
9. 铁和铜组成腐蚀电池,电极电势小的铁作为阳极被腐蚀。电极电势大的铜作为阴极,其反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- =$

4OH^- , 故碱性增强, 使酚酞显红色(酚酞变色范围 $\text{pH}=8\sim 10$)。

13. 三种离子晶体的熔点比三种分子晶体的高; 离子晶体中, 离子半径相差不太大而电荷不同时, 总是高价离子晶体的晶格能 $\left(E_L \propto \frac{|z_+ \cdot z_-|}{r_+ + r_-}\right)$ 大导致较高的熔点; 分子晶体中水较为特殊, 既有较强极性又有较强氢键, 故其熔点、沸点均较高; sp^3 杂化的非极性分子 SiF_4 和 SiI_4 , 相对分子质量较小的 SiF_4 色散力较弱, 引起熔点较低。

14. 写出配平的半反应式 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$, 再考虑酸度变化(OH^- 浓度从标准态时的 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 变为题目中的 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), 利用能斯特方程式进行计算。

15. 写电池图式要注意: ① 左边为负极, 右边为正极并标明; ② 盐桥用双垂虚线“||”, 其两边必须是溶液, 气体或固体物质两边靠(即写两边); ③ 相界面要用单垂线隔开如 $\text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g})$, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 同处一相中只要逗点分开即可(前后次序随意); ④ 电对本身不是导电材料时配以惰性电极(Pt)。若将浓度和压力也标明, 则应为



16. 比较序号 1 与 2 两次实验, H_2O_2 浓度增大到原来的 3 倍, v 也增加相同倍数, 可见 v 与 H_2O_2 浓度的一次方成正比。同理, 比较序号 2 与 3 两次数据, 可得 v 与 I^- 浓度一次方成正比; 比较序号 3 与 4 两次数据, 可见 v 与 H^+ 浓度无关。从而得出速率方程 $v = kc(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{I}^-)$ 。

四、计算题

1. 注意: 盐酸与过量氨水反应, 剩余的氨水与反应生成的 NH_4Cl 会产生同离子效应; 共轭酸碱对的解离常数之积是个常数 K_w , 即 $K_a \cdot K_b = K_w$ 。

2. 汽车尾气无害化反应是热力学自发反应,各国都在争相研制和改进催化剂,以降低反应的阻力——活化能。在热力学函数运算中,要注意勿忘化学计量数 ν_B 的数值及正负,以及有关物理量能量单位(J 或 kJ)的差别。

3. 应用溶度积规则时有关离子浓度的单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,故需先将 Cd^{2+} 浓度的单位($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)进行换算。