

第3章 溶液化学

一、是非题

1. × 2. × 3. × 4. √ 5. × 6. √ 7. √ 8. × 9. ×

二、选择题

1. D 2. C 3. B 4. A 5. D 6. C 7. B 8. B 9. B

三、填空题

1. 电泳, 负, Sb_2S_3 吸附 SbO_3^{2-}

2. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 糖水, 24.77

3. $\text{H}_2\text{CO}_3^- - \text{HCO}_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$

4. 0.02

5. Cd, Zn

四、综合题

1. 解:
$$\frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)/M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{200 \times 10^{-3} \text{ kg}} = \frac{m(\text{未知物})/M(\text{未知物})}{500 \times 10^{-3} \text{ kg}}$$
$$M(\text{未知物}) = \frac{20 \text{ g} \times 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 200 \text{ kg}}{500 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 解: 根据公式: $\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus - \lg \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$ 代入数值得:

$$5 = 4.75 - \lg \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = -0.56$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.15/0.56 = 0.26$$

需要 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体的质量是 $136 \times 0.26 = 36.4 \text{ g}$

3. 解: 设某一元酸为 HA, 则: 混合溶液中 $c(\text{HA}) = (0.10 \times 0.05 - 0.10 \times 0.02)/0.1 = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c(\text{A}^-) \approx c(\text{KA}) = 0.10 \times 0.02/0.1 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-5.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\text{则 } K_a^\ominus = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \approx \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0.02 \times 10^{-5.25}/0.03 \approx 3.75 \times 10^{-6}$$

答: 该一元弱酸(HA)的 $K_a^\ominus$ 是 3.75×10^{-6} 。

4. 解: (1) 加入 NaOH 溶液前

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cF_a^\ominus} = \sqrt{0.10 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 加入 NaOH 后, HAc 被中和 25 mL, 生成了 25 mL, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc。

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3) HAc 中和前的 $[\text{H}^+]$ 是中和后的 $(1.34 \times 10^{-3})/(1.8 \times 10^{-5}) = 74.4$ 倍。

5. 解: 根据 $\text{pH} = 4.70$ 可知

该缓冲溶液最终的缓冲对应为 HAc - NaAc, 且根据 50 mL, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 可知缓冲液中 NaAc

的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据缓冲溶液 pH 计算公式: $\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus - \lg \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$

$$\text{按 } K_a^\ominus = 1.76 \times 10^{-5} \text{ 来计算: } 4.7 = \text{p}1.76 \times 10^{-5} - \lg \frac{[\text{HAc}]}{0.1}$$

$$[\text{HAc}] \approx c(\text{HAc}) = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

需要 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液 $V_{\text{HAc}} = 50 + 55 = 105 \text{ mL}$

需加水 $V_{\text{水}} = 500 - 105 - 50 = 345 \text{ mL}$ 。

6. 解: HAc 的解离平衡为: $\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

$$(1) [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = c(\text{HAc}) \times \alpha = 0.01 \times 4.2\% = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(2) K_a^\ominus = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{4.2 \times 10^{-4} \times 4.2 \times 10^{-4}}{0.01} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$7. \text{解}(1) \text{ 剩余氨的浓度 } [\text{NH}_3] = (0.10 \times 0.02 - 0.10 \times 0.01) / (0.02 + 0.01) = 0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{生成铵根离子的浓度 } [\text{NH}_4^+] = 0.1 \times 0.01 / (0.02 + 0.01) = 0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \text{p} \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus} - \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 14 - 4.74 + \lg \frac{0.033}{0.033} = 9.26$$

$$(2) \text{ 生成氯化铵的浓度 } c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.10/2 = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c(\text{NH}_4\text{Cl})K_a^\ominus} = \sqrt{0.05 \times 5.65 \times 10^{-10}} = 5.32 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 5.32 \times 10^{-5} = 4.27$$

$$(3) \text{ 剩余盐酸浓度 } [\text{H}^+] = (0.1 \times 0.03 - 0.1 \times 0.02) / (0.02 + 0.03) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0.02 = 1.7。$$

8. 解: 首先查表找出酸对应的 $\text{p}K_a^\ominus$, 然后要求配制的缓冲溶液 $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus \pm 1$ 的原则选择合适的缓冲对。运用缓冲溶液计算公式计算浓度比, 并控制总浓度在 $0.1 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。所要求的缓冲溶液 $\text{pH} = 10.10$, 则应该选 $\text{p}K_a^\ominus$ 在 $9.10 \sim 11.10$ 之间。

$$\text{p}K_a^\ominus(\text{HCOOH}) = 3.74 \quad \text{p}K_a^\ominus(\text{HAc}) = 4.74$$

$$\text{p}K_a^\ominus(\text{H}_3\text{BO}_3) = 9.24 \quad \text{p}K_a^\ominus(\text{NH}_4^+) = 9.26$$

可见选择 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaH}_2\text{BO}_3$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ 均可以。

如果选择 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaH}_2\text{BO}_3$, 则 $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{[\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}$ 代入数据计算得

$$\frac{[\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]} = 0.1380$$

如果选择 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$, 则 $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$ 代入数据计算得

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 0.1445$$

9. 解: 等体积混合后, Mg^{2+} 浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b^\ominus \cdot c} = \sqrt{0.05 \times 1.77 \times 10^{-5}} = 9.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故: ① $Q = c(\text{OH}^-)^2 \times c(\text{Mg}^{2+}) = (9.3 \times 10^{-4})^2 \times 0.25 > K_{\text{sp}}^\ominus = 2.06 \times 10^{-13}$, 有沉淀生成

②要使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不沉淀, 则 $c(\text{OH}^-)$ 的浓度应小于: $c(\text{OH}^-) \leq \sqrt{K_{\text{sp}}^\ominus / \text{Mg}^{2+}}$,

$$\text{再根据 } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \text{p} \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus} - \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

得: $c[\text{NH}_4^+] = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 则: NH_4Cl 的质量为 0.23 g 。

10. 解: 设溶解度为 s , 则 $s = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{而 } K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 4s^3 = (1.12 \times 10^{-4})^3 \times 4 = 5.61 \times 10^{-12}$$

11. 解: 欲使溶液中的 Cl^- 成 AgCl 沉淀析出, 所需的 $[\text{Ag}^+]$ 浓度至少为:

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-] = 1.77 \times 10^{-10} / 0.05 = 3.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即 $[\text{Ag}^+] = 3.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中的 Cl^- 即会生成 AgCl 沉淀析出。

(1) 而欲使溶液中的 CrO_4^{2-} 离子成 Ag_2CrO_4 沉淀析出, 所需的浓度 $[\text{Ag}^+]$ 亦可同样求得

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{CrO}_4^{2-}]} = \sqrt{5.4 \times 10^{-12} / 0.05} = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即 $[\text{Ag}^+] = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 Ag^+ 才会生成 Ag_2CrO_4 沉淀析出。显然, 表明向溶液中滴加 AgNO_3 , 首先沉淀析出的应是 AgCl 。

(2) 随 AgCl 的不断沉淀析出, 溶液中剩余的 Cl^- 离子浓度不断降低。欲使剩下的 Cl^- 继续以 AgCl 沉淀

析出,就需不断提高外加 Ag^+ 的浓度。当 Ag^+ 子浓度不断增加,达到满足 Ag_2CrO_4 沉淀析出的要求时, Ag_2CrO_4 就会与 AgCl 同时沉淀析出。因此,使 Ag_2CrO_4 开始沉淀析出所需的 Ag^+ 离子浓度所对应的 Cl^- 离子浓度,也就是 AgCl 与 Ag_2CrO_4 同时沉淀析出时的 Cl^- 离子浓度。按照溶度积规则可以求算此 Cl^- 离子浓度:

$$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})/[\text{Ag}^+] = 1.77 \times 10^{-10}/1.04 \times 10^{-5} = 1.70 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

12. 解: ZnS 开始沉淀时 S^{2-} 的浓度为

$$c(\text{S}^{2-})/c^\ominus = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{ZnS})}{0.1} = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{0.1} = 2.5 \times 10^{-21}$$

$$K_{\text{a}_2}^\ominus \cdot K_{\text{a}_2}^\ominus = \frac{[c(\text{H}^+)/c^\ominus] \times c(\text{S}^{2-})/c^\ominus}{c(\text{H}_2\text{S})/c^\ominus}$$

$$c(\text{H}^+)/c^\ominus = \sqrt{\frac{[c(\text{H}_2\text{S})/c^\ominus] \cdot K_{\text{a}_1}^\ominus \cdot K_{\text{a}_2}^\ominus}{c(\text{S}^{2-})/c^\ominus}} = \sqrt{\frac{0.1 \times 1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}}{2.5 \times 10^{-21}}} = 1.9 \times 10^{-1} \quad \text{pH} = 0.72$$

Zn^{2+} 完全沉淀时 S^{2-} 的浓度为

$$\begin{aligned} c(\text{S}^{2-})/c^\ominus &= \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{ZnS})}{0.1 \times 10^{-5}} = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{0.1 \times 10^{-5}} = 2.5 \times 10^{-17} & K_{\text{a}_2}^\ominus \cdot K_{\text{a}_2}^\ominus &= \frac{[c(\text{H}^+)/c^\ominus] \times c(\text{S}^{2-})/c^\ominus}{c(\text{H}_2\text{S})/c^\ominus} c(\text{H}^+)/c^\ominus \\ &= \sqrt{\frac{[c(\text{H}_2\text{S})/c^\ominus] \cdot K_{\text{a}_1}^\ominus \cdot K_{\text{a}_2}^\ominus}{c(\text{S}^{2-})/c^\ominus}} = \sqrt{\frac{0.1 \times 1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}}{2.5 \times 10^{-17}}} = 1.9 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

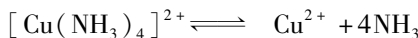
13. 解: 1. $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

因 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量, 假设 Cu^{2+} 全部形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{起始}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{所以} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{\text{起始}}^{2+} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_{\text{未反应}} = (6.0 - 0.10 \times 4)/2 = 2.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{设} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{平衡}} = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



起始浓度/(mol · L ⁻¹)	0.050	0	2.8
平衡浓度/(mol · L ⁻¹)	0.050 - x	x	2.8 + 4x

$$\text{因为 } x \text{ 很小 } 0.050 - x \approx 0.050, \quad 2.8 + 4x \approx 2.8$$

$$K_{\text{f}}^\ominus = 2.09 \times 10^{13}$$

$$K_{\text{f}}^\ominus = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 = 0.050/x \times 2.8^4 = 2.09 \times 10^{-13}$$

$$\text{求得 } x = 3.9 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$14. \text{解: (1) } \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \quad K = K_{\text{f}}^\ominus \times K_{\text{sp}}^\ominus = 0.032$$

$$(2) 0.010/x^2 = 0.032 \quad x = 0.56$$

$$\text{设 } y \text{ 为 NaOH 初始浓度} \quad y = x + 0.020 = 0.58 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

15. 解: 利用渗析方法可将碘化钾从淀粉胶体中分离出来; 向分离后的 KI 溶液中加入氯水或碘水等, 若不变蓝, 则证明 KI 溶液中没有淀粉; 向淀粉溶液中加入氯水等, 若不变蓝, 则证明淀粉溶胶中没有 KI 。

16. 略