

科学版

大学化学习题精解系列

无机化学

习题精解

(下)

(第二版)

胡少文 唐任寰 编

- ◆ 简述基本概念与原理
- ◆ 精选国内外典型试题
- ◆ 传授解题思路与技巧
- ◆ 课程学习与考研复习的理想读物



科学出版社

www.sciencep.com

大学化学习题精解系列

无机化学习题精解(下)

(第二版)

胡少文 唐任寰 编

科学出版社
北 京

内 容 简 介

本书为《大学化学习题精解系列》之一,是原《大学基础课化学类学习题精解丛书》之《无机化学习题精解(下)》的第二版。

本书从国内外大量文献中精选出有代表性的习题,结合相关基础知识要点给出具体的解题思路和步骤,以达到强化知识结构、加深理解及熟练解题的目的。本书根据近几年的教学发展增补了新的知识点,强化了重点部分,进一步提高了教学的适用性。全书共分11章,包括氢、碱金属、碱土金属、硼族元素、碳族元素、氮族元素、氧族元素、卤素、铜族和锌族元素、过渡金属元素、镧系和锕系元素等。

本书可作为综合性大学以及理工、师范、农林、医药等有关专业学生和硕士研究生备考者的参考用书,亦可供有关教师及化学工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学习题精解(下)/胡少文,唐任寰编.—2版.—北京:科学出版社,2005

(大学化学习题精解系列)

ISBN 7-03-014846-0

I. 无… II. ①胡…②唐… III. 无机化学-高等学校-解题 IV. O61-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 008443 号

责任编辑:王志欣 胡华强 王日臣 宛楠/责任校对:陈玉凤

责任印制:安春生/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1999年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2005年5月第 二 版 印张:9 3/4

2005年5月第五次印刷 字数:181 000

印数:20 101—24 100

定价:18.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《大学化学习题精解系列》
原《大学基础课化学类习题精解丛书》编委会

总策划人:唐任寰 胡华强

编委:

无机化学习题精解:唐任寰 (北京大学)
(上、下册) 胡少文 (北京大学)
廖宝凉 (华中科技大学)
兰雁华 (华中科技大学)
李东风 (华中师范大学)
周井炎 (华中科技大学)
吴映辉 (华中科技大学)

有机化学习题精解:冯骏材 (南京大学)
(上、下册) 丁景范 (山西大学)
吴琳 (南京大学)

物理化学习题精解:王文清 (北京大学)
(上、下册) 高宏成 (北京大学)
沈兴海 (北京大学)

定量分析习题精解:潘祖亭 (武汉大学)
曾百肇 (武汉大学)

仪器分析习题精解:赵文宽 (武汉大学)

序

我国将开始全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》，按照新的专业方案，实现课程结构和教学内容的整合、优化，编写出版一批高水平、高质量的教材来。其目标就是转变教育思想，改革人才培养模式，实现教学内容、课程体系、教学方法和手段的现代化，形成和建立有中国特色高等教育的教学内容和课程体系。

演算习题是学习中的重要环节，是课堂和课本所学知识的初步应用与实践，通过演算和思考，不仅能考查对知识的理解和运用程度，巩固书本知识，而且培养了科学的思维方法和解题能力。在学习中，若仅是为了完成作业、应付考试，或舍身于题海，则会徒然劳多益少，趣味索然。反之，若能直取主题，举一反三，便可收事半功倍之效，心旷神怡。

本套丛书共分 8 卷，是从大学主干基础课的四大化学：无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等课程中精选得来，包括了综合性大学、高等院校理科和应用化学类本科生从一年级至四年级的基本知识和能力运算。各书每章在简明扼要的基本知识或主要公式后，针对性挑选系列练习题，对每题均给出解题思路、方法和步骤，使同学能加深对相关章节知识的理解和掌握，以及运用知识之灵活性，并便于读者随时翻阅，不致在解题过程中因噎废食，半途而废。

约请参加本套丛书编写的有北京大学、南京大学、武汉大学、华中科技大学和华中师范大学等长期在教学第一线从事基础教学和科学研究的教师们，他们积累有丰富的教学经验和科研成果，相得益彰，并且深入同学实际，循循善诱。不管教育内容和课程体系做如何的更动调整，集四大化学的精选题解都具有提纲挈领的功力，因其中筛集以千计的题条儿囊括了化学类题海之精英，包含各类题型和不同层面的难度及其变化。融会贯通的结果将熟能生巧，并对其他“高、精、尖”难题迎刃而解。工欲善其事，必先利其器。历年来综合性大学、高等院校理科化学专业及应用化学专业本科生、研究生和出国留学人员的沙场战绩证明，本套丛书将是对他们十分有用并必备的学习工具。

我们对北京大学、南京大学、武汉大学、华中科技大学、华中师范大学和科学出

版社等有关领导给予的大力支持和积极帮助深表感谢。

鉴于首次组织著名大学的化学教授和专家们分别执写基础化学课目,虽经认真磋商和校核,仍难免存在错误和不妥之处,还望专家和读者们不吝赐教和指正,以便我们今后工作中加以改进,不胜感谢。

唐任寰

1999年5月于北京大学燕园

目 录

序

第一章 氢	1
(一) 概述	1
(二) 习题及解答	1
第二章 碱金属	14
(一) 概述	14
(二) 习题及解答	15
第三章 碱土金属	23
(一) 概述	23
(二) 习题及解答	24
第四章 硼族元素	39
(一) 概述	39
(二) 习题及解答	40
第五章 碳族元素	49
(一) 概述	49
(二) 习题及解答	50
第六章 氮族元素	61
(一) 概述	61
(二) 习题及解答	62
第七章 氧族元素	74
(一) 概述	74
(二) 习题及解答	74
第八章 卤素	91
(一) 概述	91
(二) 习题及解答	91
第九章 铜族和锌族元素	106
(一) 概述	106
(二) 习题及解答	106
第十章 过渡金属元素	124
(一) 概述	124

(二) 习题及解答	125
第十一章 镧系和锕系元素	144
(一) 概述	144
(二) 习题及解答	145

第一章 氢

(一) 概 述

氢(hydrogen)是所有化学元素中最轻的元素,在元素周期表中排在第一位,和氦一起构成第一周期,没有其他元素可以和它同族。丰度最高的氢同位素由只含有一个质子的原子核和一个核外电子构成。如表 1.1 所示,氢原子的基态电子层结构是 $1s^1$,氢的单质通常以双分子气体的形式存在。除了惰性气体,所有元素都可以和氢形成化合物,其中较为重要的有水、氨、各种酸碱和组成有机化合物基本结构的碳氢化合物。含氢化合物本身可以通过离子键或共价键构成,分子之间还可以形成特殊的氢键。因此,有关氢的化学反应十分丰富。

表 1.1 氢原子和氢气的一些重要性质

H 基态电子构型	$1s^1$
H 电离能/($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	314
H 电子亲和势/($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	17
原子共价半径/ $\text{\AA}$	0.371
氢气的分子结构	H_2
H_2 常温下物态	无色、无臭、无味的气体
H—H 键能/($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	104.2
H_2 熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-259.20
H_2 沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-252.87
H_2 密度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0899
H_2 在 0°C 1L 水中的溶解度/L	0.0214
$E_{\text{M}^+/\text{M}_2}^{\circ}/\text{V}$	0.00

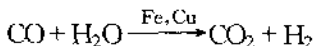
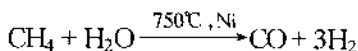
注:cal 为非法定单位,1cal=4.1868J;下同。

在整个宇宙中已发现元素的所有原子中,氢原子约占 90%。在地球上,氢原子数占水的 2/3,并且大量存在于生命和有机物质中。如何利用发展“氢经济”以解决人类面临的自然资源枯竭和环境污染等现实问题是当前科学研究的热点。

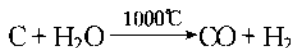
(二) 习题及解答

1-1 在工业上,可通过天然气(甲烷)重整获得氢气。试写出主要过程的化学反应式。

解:



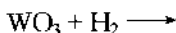
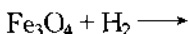
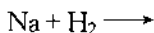
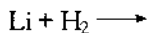
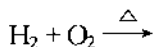
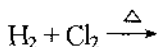
1-2 什么是水煤气? 如何从水煤气中分离出氢气?

解: 碳和水在高温发生反应, 得到 CO 和 H₂ 的混合气体称为水煤气。

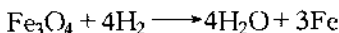
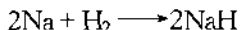
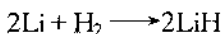
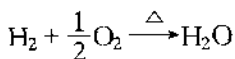
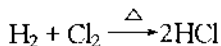
从水煤气中分离出氢气, 需要在压力和催化条件下, 将水煤气加热至 500℃, 使 CO 和水蒸气作用转变成 CO₂。

然后用高压冷水洗涤气体混合物, 溶解除去 CO₂, 得到 H₂。

1-3 完成并配平下列反应式



解:



1-4 什么是盐型氢化物? 周期表中哪些元素易形成这类氢化物?

解: 具有离子化合物特征的氢化物叫做盐型氢化物。这类氢化物熔融后可以导电, 可看作是由金属阳离子和负氢离子结合而成。周期表中碱金属和碱土金属元素易形成这类氢化物。

1-5 氢有哪几种同位素? 它们在自然界中的丰度是多少? 哪一种同位素是放射性的?

解: 已知氢有三种同位素: ¹H、²H(氘或 D)和³H(氚或 T)。自然界存在的氢中含氘 0.0156%, 而氚只有微量, 在 10⁻¹⁷数量级。氚具有放射性。

1-6 写出并配平下列过程的化学反应式

- (1) 由氯化钡制备金属钡
- (2) PbSO_4 与 CaH_2 反应
- (3) 铁生锈的主要化学反应
- (4) 合成氨的基本化学反应
- (5) 由 H_2 和 CO 制备甲醇和甲醇分解制备 H_2
- (6) 铝片与强碱作用产生气体

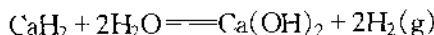
解: (1) $\text{PdCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Pd} + 2\text{HCl}$ (2) $\text{PbSO}_4 + 2\text{CaH}_2 \rightleftharpoons \text{PbS} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3) $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ (4) $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (5) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (6) $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaAl}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2(\text{g})$

1-7 在 $755\text{mmHg}^{\text{①}}$ 气压和 18°C 温度下, 需要多少克 $\text{CaH}_2(\text{s})$ 来产生足够的氢气以充满一个 200L 的观测气球?

解: 按照理想气体状态方程计算所需氢气的量:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{755\text{mmHg} \times \frac{101.3\text{kPa}}{760\text{mmHg}} \times \frac{200\text{L}}{8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (18 + 273)\text{K}}}{= 8.32\text{mol}}$$

根据有关反应式:

可知, 每摩尔 CaH_2 可产生 $2\text{mol H}_2(\text{g})$, 产生 8.32mol H_2 需要

$$\frac{8.32}{2} = 4.16\text{mol CaH}_2$$

即

$$4.16\text{mol} \times 42\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 175\text{g}$$

1-8 电解水制备 H_2 为什么通常选用 KOH 做电解液? 写出电极反应式。

解: 纯水是电的不良导体, 所以电解水制备 H_2 时要在水中加入电解质以增大水的导电性。虽然酸、碱、盐都可以使水导电, 但酸易腐蚀电解槽, 盐会带来副产物, 所以一般电解水的操作都选用 15% 的 KOH 溶液作电解液, 电极反应为

阴极: $2\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{KOH} + \text{H}_2$ 阳极: $2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}$

^① mmHg 为非法定单位, $1\text{mmHg} = 1.33322 \times 10^2\text{Pa}$, 下同。

1-9 什么是氢键? 氢键形成的条件是什么? 对化合物的性质有何影响? 如何判断氢键的存在?

解: 氢键是指含氢化合物分子之间形成的强于一般分子间范德华引力的化学键, 典型的氢键具有 $H-X \cdots H$ 的直线型结构, X 是电负性较强并含有孤对电子的元素如 N 、 O 、 F 等。因此, $H-X$ 中电正性较强的 H 和另一分子中含有孤对电子的 X 可以以氢键结合。从结构上分析, 氢键的形成使分子间距离 $X \cdots H$ 缩小, 而 $H-X$ 键有一定程度增长。氢键的形成对分子体系的物理性质有较大影响, 如熔点和沸点明显提高等, 这些结构和物理性质的变化特点也是判断氢键存在的依据。

1-10 水分子之间可以形成氢键, 为什么氢分子和氧分子之间不能形成氢键?

解: 根据氢键形成的条件和水分子的结构可知, H_2O 中的两个 H 原子都和电负性很强的 O 原子结合, 共价键的电子对明显偏于接近 O , 电正性较强的 H 和含有孤对电子的 O 可以形成典型的分子间氢键。 H_2 和 O_2 分子各自都是非极性的共价键结合, 它们之间只有较弱的分子间引力。

1-11 氢气在何种条件下可以液化?

解: 由于 H_2 分子间引力很弱, 氢气的液化十分困难。在 $1\text{atm}^{\text{①}}$ 下, 氢气在 20K 液化, 在 10K 成为固体, 已接近 0K 。液态氢和固态氢都是无色的。

1-12 简述氢原子在化合物中的成键类型和特征。

解: 氢原子在化合物中的成键方式有三种类型

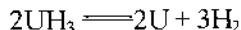
(1) H 原子与电负性大的元素化合, 形成接近离子的极性共价键, 如 HF 、 HCl 等。这类化合物溶于水后, 可与水形成带正电的水合氢离子 H_3O^+ , 因而具有酸性。

(2) H 原子与电负性小的金属元素化合, 能接受一个电子形成离子型化合物, 如 NaH 、 CaH_2 等。这类化合物溶于水后, H^- 离子能迅速和水中的 H 结合放出 H_2 并使溶液呈碱性。同时, 由于 H^- 具有较强的给电子特征, 因而是强还原剂。

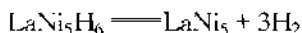
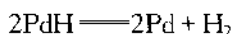
(3) H 原子与电负性居中的非金属元素化合时, 形成极性小或非极性的共价化合物, 如 CH_4 、 SiH_4 、 H_2 等。这类化合物一般在水中溶解度较小, 分解脱氢过程需要较高能量或有催化剂存在。

1-13 过渡金属的氢化物适于用作储氢材料, 试举例分析其原因。

解: 储氢材料应满足两个基本条件, 第一是本身能够稳定存在; 第二是在一定条件下能缓慢释放出氢气。碱金属或碱土金属的氢化物遇水就迅速放出氢气, 不稳定。而共价型氢化物需要很高的温度才能分解放出氢气。只有某些过渡金属的氢化物能够在适当的条件下较缓慢地放出氢气, 因此适于用作储氢材料。例如:



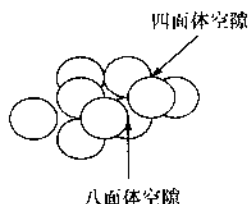
^① atm 为非法定单位, $1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, 下同。



1-14 假如冰中 H_2O 分子间不是以氢键相连接,而是以氧原子间六方密堆积的形式排列,氢原子镶嵌在堆积的空隙中,问:(1)堆积的四面体空隙被氢原子所占的体积分数是多少?(2)在这种情况下,冰的密度是多少?

解:(1) 六方密堆积的第一层与第二层形成的密置双层结构基元中:

球数:八面体空隙数:四面体空隙数 = 2:1:2



由于第三层重复第一层结构,故第二、三层形成的密置双层结构基元中,也有:

球数:八面体空隙数:四面体空隙数 = 2:1:2

因为每层球都要和其上层和下层形成空隙,所以球数应减半,即在六方密堆积中:

球数:八面体空隙数:四面体空隙数 = 1:1:2

所以若冰中氧原子以六方密堆积,氢原子恰好把所有四面体空隙占据。

(2) 因为立方面心堆积和六方密堆积的空间利用率相同,可利用立方面心堆积中每个晶胞的体积和其中两个氧原子的质量计算假想水的密度。

查得氧原子的半径为 $r = 0.66\text{\AA}$,每个晶胞由 $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$ 个氧原子组成,其晶胞体积参数如右图所示。

$$b = 4r$$

$$a = b(1/2)^{1/2} = 2(2)^{1/2}r$$

晶胞的体积为

$$V = a^3 = 16 \times 1.414 \times 0.66^3 = 6.5(\text{\AA})^3$$

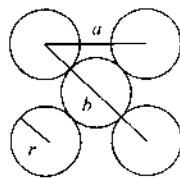
密度为

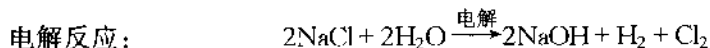
$$\rho = m/V = \frac{4 \times 18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{6.5 \times 10^{-8 \times 3} \text{cm}^3} = 18\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

实际水的密度为 $1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,可见冰的结构不会是密堆积,而是水分子之间以氢键结合,相同质量下冰体积比水大得多。

1-15 0.500L NaCl(aq) 在 1.40A 电流下电解 123s 时,电解液的 pH 为多少? 此结果与 NaCl(aq) 的浓度有关系吗?

解: 电解 NaCl 水溶液的电极反应为





电解产物 NaOH 的浓度 n_{NaOH}/V 决定溶液的 pH, 而 n_{NaOH} 取决于通入溶液的电量 Q , 与溶液中的 NaCl 浓度无关。

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{1.40\text{C} \cdot \text{s}^{-1} \times 123\text{s}}{96\,500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.78 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{1.78 \times 10^{-3} \text{mol}}{0.500 \text{L}} = 3.56 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

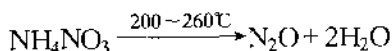
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 14 - [-\lg(3.56 \times 10^{-3})] = 11.55$$

1-16 略述铵盐的热稳定性, 它们的分解温度、产物和铵盐中酸根性质间的关系。举例说明。

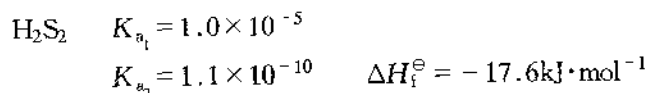
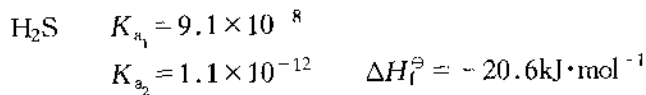
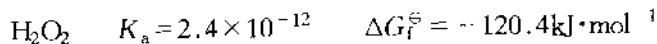
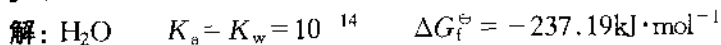
解: 铵盐的热分解是质子转移过程, 即 NH_4^+ 和酸根离子之间的酸碱反应, 因此反应所需要的活化能低于相应碱金属盐, 热分解的温度较低。若酸根没有氧化性, 反应产物为 NH_3 和由酸根离子与质子相结合构成的酸。铵盐的酸根离子碱性越强(或其共轭酸越弱), 与酸 NH_4^+ 的反应越容易, 该铵盐越不稳定。例如:



若铵盐的酸根有氧化性, 热分解的同时发生氧化还原反应, 产物是 N_2 或氮的氧化物。



1-17 根据 H_2O 和 H_2O_2 、 H_2S 和 H_2S_2 的电离常数和稳定性推测并比较 NH_3 和 N_2H_4 的碱性和稳定性。查出相应数据, 并和推断结果加以比较。



由以上数据可知, H_2O 和 H_2S 的酸性比相应 H_2O_2 和 H_2S_2 弱, 稳定性比相应 H_2O_2 和 H_2S_2 强。因此可推测 NH_3 的碱性和稳定性均强于 N_2H_4 。

以下是查出的数据:





1-18 将 $0.50 \text{ mL } 6.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液加到 $0.50 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4NO_3 溶液中, 平衡后溶液中 NH_3 的浓度是多少?

解: 两种试剂混合后浓度均为原来的 $1/2$, 在碱性很强时, 可以认为溶液中基本上没有 NH_4^+ 存在。即所有的 NH_4^+ 都和 OH^- 反应生成了 NH_3 。通过以下计算可证实这一点。

设: 反应平衡后溶液中的 NH_4^+ 浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



混合后浓度 $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: 0.05 3.00

参与反应浓度 $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: 0.050 0.00 2.95

平衡后浓度 $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (0.050 - x) x (2.95 + x)

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x(2.95 + x)}{(0.050 - x)} \approx \frac{x(2.95)}{0.050} = 1.74 \times 10^{-5}$$

$$x = 2.9 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

由此可见, 假设 $x \ll 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是合理的。即

$$[\text{NH}_3] = 0.050 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

1-19 某硼氢化合物, 在 25°C , 0.500 atm 下的密度是 $0.57 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问此化合物的相对分子质量是多少? 写出它的化学式。

解: $T = (25 + 273) \times 1 \text{ K} = 298 (\text{K})$

$$p = 0.500 \times 101 = 50.5 (\text{kPa})$$

$$\rho = W/V = 0.57 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据理想气体状态方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{W}{MV} RT$$

$$p = \rho RT / M$$

$$M = \rho RT / p = \frac{0.57 \text{ g}}{1 \text{ L}} \times \frac{298 \text{ K}}{50.5 \text{ kPa}} \times \frac{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L}}{1 \text{ mol} \times 1 \text{ K}} = 28.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设化合物的化学式为 B_nH_{n+4} , 则

$$10.8n + 1.01(n + 4) = 28.0$$

$$n = \frac{28.0 - 4.04}{10.8 + 1.01} = 2.03 \approx 2$$

所以这个硼氢化合物的化学式为 B_2H_6 。

1-20 有一硅的氢化物样品重 0.0751 g , 它在 21°C 、 512 mmHg 压力下的体积为 43.3 cm^3 。计算此氢化物的相对分子质量, 并写出它的化学式。

解: 氢化物的相对分子质量为

$$M = \frac{wRT}{pV} = \frac{0.0751\text{g} \times 62.4\text{mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 294\text{K}}{512\text{mmHg} \times 43.3\text{mL} \times 10^{-3}\text{L} \cdot \text{mL}^{-1}} \approx 62.1\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据硅氢化物的通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 有

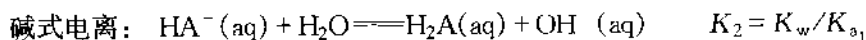
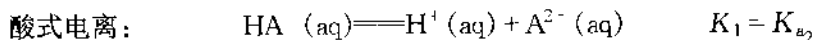
$$28.08n + 2n + 2 = 62.1$$

$$n = \frac{62.01 - 2}{28.08 + 2} \approx 2$$

化学式为 Si_2H_6 。

1-21 如何判别酸式盐溶液的酸碱性? 计算 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液的 pH。

解: 对酸式盐溶液如 HA^- , 在水溶液中可以有以下两种平衡



若 $K_1 > K_2$, 溶液显酸性; 若 $K_2 > K_1$, 溶液显碱性。

$0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液的 pH 可根据质子平衡计算, 即溶液中得到质子的物质的量等于失去质子的物质的量

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] &= [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \\ [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} &= \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \\ [\text{H}^+] &= \left[\frac{K_1(K_2[\text{HCO}_3^-] + K_w)}{[\text{HCO}_3^-] + K_1} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

因为 $K_1 = 4.30 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$, $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$; $[\text{HCO}_3^-] \approx 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] + K_1 &\approx [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{H}^+] &\approx \left[\frac{K_1 K_2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \right]^{\frac{1}{2}} = (K_1 K_2)^{\frac{1}{2}} \\ &= (4.30 \times 10^{-7} \times 5.61 \times 10^{-11})^{\frac{1}{2}} \\ &= 4.91 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+] = 8.31 \end{aligned}$$

1-22 计算 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4HCO_3 溶液的 pH。

解: 溶液中得到质子的物质的量等于失去质子的物质的量。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] &= [\text{NH}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \\ [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} &= \frac{K_{a(\text{NH}_4^+)}[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = \left[\frac{K_1(K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)})[\text{NH}_4^+] + K_2[\text{HCO}_3^-] + K_w}{[\text{HCO}_3^-] + K_1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

因为

$$K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} = 5.64 \times 10^{-10} \quad K_1 = 4.30 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = 5.61 \times 10^{-11} \quad K_w = 10^{-14}$$

$$[\text{HCO}_3^-] \approx [\text{NH}_4^+] \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以

$$[\text{HCO}_3^-] + K_1 \approx [\text{HCO}_3^-]$$

$$K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)}[\text{NH}_4^+] + K_2[\text{HCO}_3^-] + K_w \approx K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)}[\text{HCO}_3^-] + K_2[\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{H}^+] = [K_1(K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} + K_2)]^{1/2} = [4.30 \times 10^{-7} \times (5.64 + 0.56) \times 10^{-10}]^{1/2}$$

$$= 1.63 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 7.79$$

1-23 (1) 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 溶液的 pH。(2) 计算 KH_2PO_4 和等体积、等物质的量浓度 K_2HPO_4 混合溶液的 pH。(3) 计算 K_2HPO_4 和等体积、等物质的量浓度 K_3PO_4 混合溶液的 pH。(4) 计算 K_2HPO_4 和等体积、等物质的量浓度 K_3PO_4 混合溶液的 pH。

解: (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 溶液的 pH。

1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 的 pH

溶液中得到质子物质与失去质子物质的总物质的量相等,除以体积参数即为浓度相等

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{K_1} = \frac{K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \left[\frac{K_1(K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_w)}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

因为

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \gg K_1, K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \gg K_w$$

所以

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_1 \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_w \approx K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$[\text{H}^+] \approx (K_1 K_2)^{1/2}$$

H_3PO_4 的酸电离常数为 $K_1 = 7.6 \times 10^{-3}$, $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_3 = 4.4 \times 10^{-13}$ 代