

2024秋化学原理

冷*

11月24日,2024年

1 常数对照表

1. 阿伏伽德罗常数(Avogadro's Number):

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

2. 气体常数(Gas Constant):

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. 玻尔兹曼常数(Boltzmann Constant):

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. 法拉第常数(Faraday's Constant):

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 水的凝固点降低常数(Freezing Point Depression Constant for Water)和水的沸点升高常数 (Boiling Point Elevation Constant for Water) :

$$K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_b = 0.512 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

*Email address: ozm2005@mail.ustc.edu.cn QQ:2229890282

6.标准电极电势(Standard Electrode Potentials):

- $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}: E^\circ = +0.80 \text{ V}$
- $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2: E^\circ = 0.00 \text{ V}$
- $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-: E^\circ = +1.36 \text{ V}$
- $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-: E^\circ = +0.54 \text{ V}$

7.摩尔质量(Molar Masses):

- $\text{NaCl}: M = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\text{H}_2\text{O}: M = 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (甘油): $M = 92.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

8.溶解度积常数(Solubility Product Constants):

- $\text{PbSO}_4: K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$

9.酸碱平衡常数(Acid-Base Equilibrium Constants):

- $\text{H}_3\text{PO}_4: K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}, K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}, K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$
- $\text{HAc}: K_a = 1.8 \times 10^{-5}$
- $\text{NH}_4^+: K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

10.标准热力学函数值 CaO , $\text{SO}_3(\text{g})$, $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m$ 和 $\Delta_f S_m$:

- CaO :

$$\Delta_f H_m = -635.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f S_m = 39.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- $\text{SO}_3(\text{g})$:

$$\Delta_f H_m = -396.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f S_m = 256.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- $\text{CaSO}_4(\text{s})$:

$$\Delta_f H_m = -1432.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f S_m = 107.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2 Appendix

- 吉布斯自由能与焓、熵的关系:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

其中, ΔG 为吉布斯自由能变化, ΔH 为焓变, ΔS 为熵变, T 为温度

- 吉布斯自由能与电动势的关系:

$$\Delta G = -nFE$$

其中, n 为反应中电子的摩尔数, F 为法拉第常数 ($F \approx 96485 \text{ C/mol}$), E 为电动势 (单位: V)。

- 质量摩尔浓度 (Molality, 单位: mol/kg) :

$$m = \frac{n_{\text{溶质}}}{m_{\text{溶剂}}}$$

- 恒压下的热量变化与恒容下的热量变化的差值:

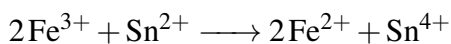
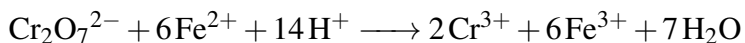
$$Q_p - Q_v = \Delta n_g \times R \times T$$

其中, Δn_g 为气体摩尔数变化, R 为气体常数 ($R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T 为温度

3 选择题

3.1 氧化还原反应

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^{4+} 和 Fe^{2+}
- 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^{2+}

答案: C

解析: 氧化性: 氧化剂 > 氧化产物, 氧化剂 > 还原剂

还原性: 还原剂 > 还原产物, 还原剂 > 氧化剂

3.2 电极反应

电极反应中氧化态和还原态离子分别形成等配位数的配合物, φ° 的值

- A. 变大 B. 变小
- C. 不变 D. 由具体情况决定

答案: D

解析: 能形成配合物, 电极电势

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right)$$

设氧化态和还原态分别与配体L形成n级配合物

$$[\text{OxL}_n] = \beta_n(\text{Ox})[\text{Ox}][\text{L}]^n$$

$$[\text{RedL}_n] = \beta_n(\text{Red})[\text{Red}][\text{L}]^n$$

由于与两种配体的浓度、氧化态形成的配合物稳定常数、还原态形成的配合物稳定常数均有关, 因此无法确定。

3.3 凝固点降低

为防止水在仪器内结冰，可在水中加入甘油（ $C_3H_8O_3$ ）。欲使其冰点下降至 $-2^\circ C$ ，则应在100g水中加入甘油（ $K_f = 1.86 K \cdot mol^{-1} \cdot kg^{-1}$ ）

A. 9.89 g B. 3.30 g

C. 1.10 g D. 19.78 g

答案: A

解析:

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= k_f \cdot m \\ \Rightarrow m &= \frac{\Delta T_f}{k_f} = 1.075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ m_{\text{甘油}} &= m \cdot M_{\text{甘油}} = 1.075 \times 92.09 \approx 98.9 \text{ g/kg}\end{aligned}$$

3.4 焓变

下列物质中， $\Delta_f H^\circ$ 不等于零的是

A. Fe(s) B. C (石墨)

C. Ne(g) D. Cl₂(l)

答案: D

解析: Cl₂(l) 不是标准状态下的单质，其 $\Delta_f H^\circ$ 不等于零。

3.5 功和热的描述

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. 变化量与途径无关

D. 都是状态函数，始终态确定，其值也定

答案: A

解析: 功和热都是途径函数，变化量与途径有关。（比如两个点之间可以是绝热过程也可以是很多其他的过程）

3.6 液体沸腾

液体沸腾过程中，下列几种物理量中数值增加的是

- A. 蒸气压 B. 摩尔熵 ΔS_m
C. 摩尔自由能 ΔG_m D. 液体质量

答案: B

解析: 液体沸腾过程中，气相和液相之间处于相对平衡状态，质量不变
可以考虑以下公式：在等温等压条件下， $dG = Vdp - SdT$ ，其他量都不变的情况下 dG 确实是0，并且根据 $dU = -pdV + TdS$ ，可以知道 $dS > 0$

3.7 气相反应

一个气相反应 $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons qC(g)$ ，达到平衡时

- A. 反应物分压和等于产物分压和 B. $\Delta S = 0$
C. $Q = K^\circ$ D. $\Delta G^\circ = 0$

答案: C

解析: 达到平衡时，反应商 Q 等于平衡常数 K° 。

3.8 缓冲液组成

以下组合能组成缓冲液的是：

- A. NH_4^+ 与 HCl B. Na_2SO_4 和 NaHSO_4
C. HCl 与 HF D. NaOH 和 NaCl

答案: B

解析: Na_2SO_4 和 NaHSO_4 可以组成缓冲液。

3.9 共轭碱

H_3AsO_4 的共轭碱是

- A. H_2AsO_4^-
B. AsO_4^{3-}
C. HAsO_4^{2-}

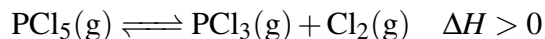
D. H_3AsO_3

答案: A

解析: H_3AsO_4 失去一个质子后的共轭碱是 H_2AsO_4^- 。

3.10 PCl_5 分解的化学平衡讨论

在一定条件下的反应:



达到平衡后, 下列情况使 PCl_5 分解率降低的是:

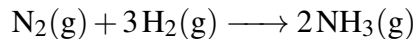
- A. 温度不变, 增大容器体积 B. 体积不变, 对体系加热
C. 温度和体积不变, 充入氩气 D. 温度和体积不变, 充入氯气

答案: D

解析: 充入氯气会增加产物的浓度, 导致平衡向左移动, 降低 PCl_5 的分解率。

4 填空题

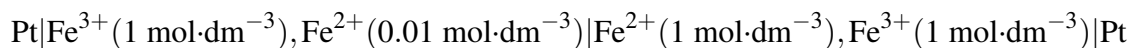
1. (4分) 对于反应:



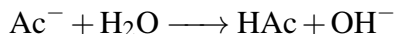
$\Delta H^\circ(298\text{K}) = -92.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 若升高温度 (约升高 100K), 则下列各项将如何变化? (填写: 不变、基本不变、增大或减小)

1. ΔH 基本不变
2. ΔS 基本不变
3. ΔG 增大
4. K° 减小

2. (2分) 原电池的反应:



负极反应: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 正极反应: $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}$ 3. (3分) 反应:



根据电离理论, 这是盐的水解反应; 按酸碱质子理论, 这是水与离子碱反应; 按酸碱电子理论, 这是碱取代/酸碱反应。

4. (6分) 10.00 cm^3 NaCl饱和溶液的质量为 12.003 g , 将其蒸干后得NaCl 3.173 g , 此时NaCl的溶解度是_____ $\text{g}/100\text{ g H}_2\text{O}$, 溶液的质量分数是____%, 溶液的体积物质的量浓度是_____ mol/L ; 溶液的质量摩尔浓度是_____ mol/kg ; 溶液中NaCl的摩尔分数是_____, 溶液中水的摩尔分数是_____。

答案: 35.93, 26.44; 5.424; 6.43; 0.09956; 0.9004

解析:

$$m_{\text{溶质}} = 3.173\text{ g} \quad (\text{蒸干后的NaCl质量})$$

$$m_{\text{溶剂}} = 12.003\text{ g} - 3.173\text{ g} = 8.83\text{ g} \quad (\text{溶剂质量, 即水的质量})$$

$$m_{\text{溶液}} = m_{\text{溶质}} + m_{\text{溶剂}} = 12.003\text{ g}$$

$$w_{\text{溶质}} = \frac{m_{\text{溶质}}}{m_{\text{溶液}}} \times 100\% = \frac{3.173}{12.003} \times 100\% \approx 26.44\%$$

溶解度计算:

$$\text{溶解度} = \frac{3.173\text{ g NaCl}}{10.00\text{ cm}^3} \times \frac{100\text{ g H}_2\text{O}}{1\text{ cm}^3} = 35.93\text{ g}/100\text{ g H}_2\text{O}$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V} \quad (\text{体积浓度}) \quad n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{3.173}{58.44} \approx 0.05424\text{ mol}$$

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{0.05424\text{ mol}}{0.01\text{ L}} = 5.424\text{ mol/L}$$

质量摩尔浓度:

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{质量摩尔浓度}) = \frac{0.05424}{0.00883} \approx 6.43\text{ mol/kg}$$

摩尔分数:

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{3.173}{58.44} \approx 0.05424 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8.83}{18.015} \approx 0.4905 \text{ mol}$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{0.05424}{0.05424 + 0.4905} \approx 0.09956$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - X_{\text{NaCl}} = 0.9004$$

5. (2分) 柠檬汁的pH为2, 啤酒的pH为5, 将它们等体积混合后的溶液 $[\text{H}^+]$ 为_____ mol/L。

答案: 5.005×10^{-3}

解析: 假设柠檬汁和啤酒的体积分别为 V_1 和 V_2 , 且混合后的体积为 $V_1 + V_2$ 。柠檬汁的 $[\text{H}^+]$ 为 10^{-2} mol/L, 啤酒的 $[\text{H}^+]$ 为 10^{-5} mol/L。混合后的 $[\text{H}^+]$ 浓度为:

$$[\text{H}^+]_{\text{混合}} = \frac{V_1 \times 10^{-2} + V_2 \times 10^{-5}}{V_1 + V_2} = 5.005 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

6. (4分) 在醋酸溶剂中, 高氯酸的酸性比盐酸_____, 因为醋酸是这两种酸的_____溶剂; 在水中, 高氯酸的酸性与盐酸的酸性相同, 这是因为水是这两种酸的_____溶剂。

答案: 强; 区分; 相同/相近, 拉平

解析: 醋酸是一个弱酸溶剂, 它可以影响高氯酸和盐酸的解离程度, 使得高氯酸的酸性强于盐酸。相比之下, 水作为溶剂时, 这两种酸的解离程度差不多, 因此其酸性相对相同。

7. (2分) 1 mol 液态苯完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 则该反应的 Q_p 与 Q_v 的差值为_____ kJ/mol (温度为 25°C)。

答案: -3.16

解析: 燃烧反应中气体体积变化 $\Delta n_g = 6 - 0 = 6 \text{ mol}$ 。差值可以通过公式:

$$Q_p - Q_v = \Delta n_g \times R \times T$$

其中 $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $T = 298 \text{ K}$ 。结果约为-3.16 kJ/mol。

8. (1分) 常温常压下, Zn和 CuSO_4 溶液在可逆电池中反应, 放热6.0 kJ, 做电功200 kJ, 则此过程的 ΔG 为_____ kJ。

答案: -200

解析: 在可逆电池中, 非体积功实际上是电功, 因此吉布斯自由能的变化与做的电功相等:

$$\Delta G = -200 \text{ kJ}$$

9. (2分) 一定体积的干燥空气从易挥发的三氯甲烷液体中通过后, 空气体积变_____, 空气分压变_____。

答案: 大; 小

解析: 当空气通过挥发性液体时, 三氯甲烷的蒸气压增加了空气中的三氯甲烷分压, 空气中的其他气体分压降低, 导致体积增大, 分压减小。

10. (4分) 在一定温度和压强下, 某一定量的 PCl_3 气体的体积为 1 dm^3 , 此时气体已有50% 解离为 PCl_2 和 Cl_2 气体。当减压使 PCl_3 的体积变为 2 dm^3 时, PCl_3 的解离度将_____; 当保持压强不变, 加入氮气使体积增至 2 dm^3 时, PCl_3 的解离度将_____;

答案: 变大; 变大; 不变; 变小
解析: 恒压加入惰性气体, 降低了参与反应的气体的分压, 该反应平衡后移; 恒容加入惰性气体, 参与反应的气体分压不变, 对平衡无影响。

5 简答题

5.1 冻梨现象

北方冬天吃冻梨前，先将冻梨放入凉水中浸泡一段时间，发现冻梨表面结了一层薄冰，而里边却已经解冻了，给出原理解释。

解析：因为梨内有大量的糖水溶液。根据依数性的凝固点降低规律，冻梨内的温度要低于零度。当把冻梨放入凉水中浸泡时，冻梨就要从凉水中吸收热量，而使梨表面的水因失热而结冰，梨内因吸收了热量而解冻了

5.2 人体生理参数

人类正常体温为 37°C ，血液渗透压 $700 - 800\text{kPa}$ ，用于人体静脉注射 NaCl 水溶液浓度为 0.9% ，葡萄糖 5% ，为什么？

解析： 0.9% 的 NaCl 溶液和 0.5% 的葡萄糖溶液都是等渗溶液，与人体血液的渗透压相近，注射后不会引起细胞的渗透压变化。渗透压是取决于溶液内物种的浓度（注意： NaCl 溶液中含有两个物种，葡萄糖中含有一个）

计算：因为静脉注射时，必须保持血细胞两边的渗透压等， 0.9% 食盐水的摩尔浓度为：

$$c = \frac{0.9\text{ g} \times 1000}{58.44\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 99.1\text{ g}} = 0.155\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

对应渗透压为：

$$\Pi = cRT = 2 \times 0.155\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.315\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310.15\text{ K} = 799.46\text{ kPa}$$

5% 葡萄糖的摩尔浓度为：

$$c = \frac{5\text{ g} \times 1000}{180.16\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 95\%} = 0.2921\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

对应渗透压为：

$$\Pi = cRT = 0.2921\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.315\text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310.15\text{ K} = 753.30\text{ kPa}$$

两种溶液的渗透压均在人体渗透压范围，所以输液用盐水浓度应为 0.9% ，葡萄糖输液浓度为 5% 。

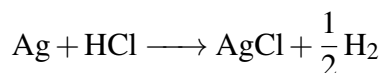
5.3 电极电势解释

根据电极电势解释金属Ag为什么不能从1 mol/L HCl 中置换出氢，却能从1 mol/L HI 中置换出氢？

(已知: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$, $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.22233\text{V}$, $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}^+) = -0.15224\text{V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$ 。) 解答:

1. 从HCl 中置换氢:

对于Ag 置换HCl 中的H 的反应:



反应的电极电势为:

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.22233\text{V}$$

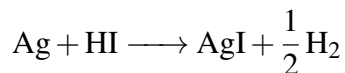
标准氢电极的电极电势为:

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$$

因为AgCl/Ag 的电极电势高于H⁺/H₂ 的电极电势，所以Ag 不能从HCl 中置换出H。

2. 从HI 中置换氢:

对于Ag 置换HI 中的H 的反应:



反应的电极电势为:

$$E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}^+) = -0.15224\text{V}$$

标准氢电极的电极电势为:

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$$

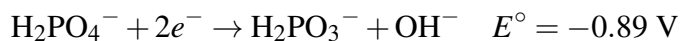
因为AgI/Ag⁺ 的电极电势低于H⁺/H₂ 的电极电势，所以Ag 能从HI 中置换出H。

5.4 磷的元素电势图

根据电势图，回答下列问题：（假设是在碱性溶液中）

1. 说明磷能否发生歧化反应？
2. 写出配平后的该反应的反应方程式。

解析：根据电势图，磷能发生歧化反应。首先，我们来看两个半反应的标准电极电势：



假设歧化反应为：



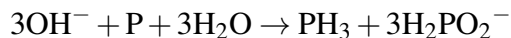
对于歧化反应的电势差：

$$E_{\text{歧化反应}}^\circ = E^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) - E^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_3^-)$$

代入电极电势值：

$$E_{\text{歧化反应}}^\circ = (-0.89 \text{ V}) - (-2.05 \text{ V}) = 1.16 \text{ V}$$

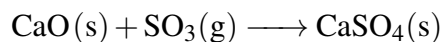
由于 $E_{\text{歧化反应}}^\circ > 0$ ，说明磷能够发生歧化反应。



6 计算题

6.1 吸收SO₃ 废气

用CaO(s) 吸收高炉废气中的SO₃(g) 气体，其反应方程式为：



根据下列热力学数据计算该反应在373 K 时的 ΔG ，以说明反应进行的可能性；并计算反应逆转的温度，进一步说明使用此反应防止SO₃ 污染环境的合理性。

物质	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
CaSO ₄ (s)	-1434.5	106.5
CaO(s)	-634.9	38.1
SO ₃ (g)	-395.7	256.8

解析：

根据题设数据，可求出反应的 ΔH° 和 ΔS° ：

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{CaO}(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) \\ &= -1434.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-634.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-395.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= -403.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CaSO}_4(\text{s})) - S^\circ(\text{CaO}(\text{s})) - S^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) \\ &= 106.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} - 38.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} - 256.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= -188.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

在373 K 时，有：

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -403.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 373 \text{ K} \times (-188.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{J}^{-1} \\ &= -333.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

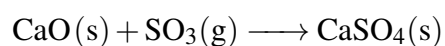
由于 $\Delta G^\circ < 0$ ，故反应可以自发进行。此反应为放热反应，升高温度时有利于向 CaSO_4 分解方向进行。当 $\Delta G = 0$ 时，反应将以可逆方式进行，这时：

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$$

故：

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-403.9 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{-188.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \approx 2144 \text{ K}$$

只有当温度高于2144 K 时， CaSO_4 才能分解。高炉废气的温度远小于反应



的逆转温度，所以用此反应吸收高炉废气中的 SO_3 以防止其污染环境是合理的。

6.2 计算PbSO₄的溶解度

给定下列常数，计算PbSO₄在纯水和0.1 mol/L的HNO₃溶液中的溶解度。

1. 硫酸的第二级电离常数(Second Ionization Constant of Sulfuric Acid):

$$K_{a2} = 1.0 \times 10^{-2}$$

2. 硫酸铅的溶度积 (Solubility constant of lead sulfate) :

$$K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$$

1. 计算PbSO₄在纯水中的溶解度:

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

设溶解度为 s ，则:

$$K_{sp} = s^2$$

已知 $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$ ，解得:

$$s = \sqrt{1.6 \times 10^{-8}} = 4.0 \times 10^{-4.5} \text{ mol/L}$$

2. (1) 计算H₂SO₄的电离程度

在0.1 mol/L HNO₃溶液中，H⁺的浓度为0.1 mol/L。使用电离常数 K_{a2} 计算H₂SO₄的电离程度:

$$\alpha_H = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} = \frac{0.1}{1.0 \times 10^{-2}} = 10$$

2. (2) 计算PbSO₄的溶解度

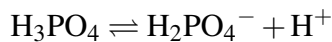
使用溶度积常数 K_{sp} 和电离程度 α_H 计算PbSO₄的溶解度 S :

$$S = \sqrt{K_{sp}\alpha_H} = \sqrt{1.6 \times 10^{-8} \times 10} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

6.3 离子浓度计算

0.1 mol H_3PO_4 和 0.2 mol NaH_2PO_4 溶于水，混合成 1 L 溶液，计算 Na^+ ， HPO_4^{2-} ， PO_4^{3-} ，和 H_2PO_4^- ， H^+ 的浓度。

解析：设平衡时的 $[\text{H}^+]$ 为 x ($\text{mol}\cdot\text{dm}^3$)，



	H_3PO_4	H_2PO_4^-	H^+
起始浓度($\text{mol}\cdot\text{dm}^3$)	0.1	0.2	0
平衡浓度($\text{mol}\cdot\text{dm}^3$)	$0.1 - x$	$0.2 + x$	x

平衡常数 K_{a1} 为：

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{(0.2 + x) \cdot x}{0.1 - x}$$

解得：

$$x = [\text{H}^+] = 3.55 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

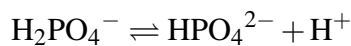
注：如近似求解， $0.2 + x \approx 0.2$ ， $0.1 - x \approx 0.1$ ，则 $x = 3.75 \times 10^{-3}$ 。因 $0.1 - x = 0.096$ ， $0.2 + x = 0.204$ ，与实际值相差大，所以必须精确求解！

计算得出的 K_{a1} 值为 7.97×10^{-3} 。

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.2 + x = 0.204 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.1 - x = 0.096 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

设平衡时的 $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 为 y 、 z ($\text{mol}\cdot\text{dm}^3$)，



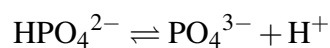
	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	H^+
平衡浓度($\text{mol}\cdot\text{dm}^3$)	0.204	y	3.55×10^{-3}

平衡常数 K_{a2} 为:

$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{y \cdot 3.55 \times 10^{-3}}{0.204}$$

解得:

$$y = [\text{HPO}_4^{2-}] = 3.56 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$



	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	H^+
平衡浓度($\text{mol}\cdot\text{dm}^3$)	3.56×10^{-6}	z	3.55×10^{-3}

平衡常数 K_{a3} 为:

$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{z \cdot 3.55 \times 10^{-3}}{3.56 \times 10^{-6}}$$

解得:

$$z = [\text{PO}_4^{3-}] = 1.0 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Na}^+] = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$