

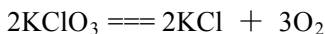
第二章 物质的状态

习 题

- 2.1 什么是理想气体？实际气体在什么条件下可用理想气体模型处理？
- 2.2 为什么家用加湿器都是在冬天使用，而不在夏天使用？
- 2.3 常温常压下，以气体形式存在的单质、以液体形式存在的金属和以液体形式存在的非金属单质各有哪些？
- 2.4 平均动能相同而密度不同的两种气体，温度是否相同？压力是否相同？为什么？
- 2.5 同温同压下， N_2 和 O_2 分子的平均速度是否相同？平均动能是否相同？
- 2.6 试验测得 683K、100kPa时气态单质磷的密度是 $2.64\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求单质磷的分子量。
- 2.7 1868 年 Soret 用气体扩散法测定了臭氧的分子式。测定结果显示，臭氧对氯气的扩散速度之比为 1.193。试推算臭氧的分子量和分子式。
- 2.8 常压 298K 时，一敞口烧瓶盛满某种气体，若通过加热使其中的气体逸出二分之一，则所需温度为多少？
- 2.9 氟化氙的通式为 XeF_x ($x=2、4、6\cdots$)，在 353K、 $1.56 \times 10^4\text{Pa}$ 时，实验测得某气态氟化氙的密度为 $0.899\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试确定该氟化氙的分子式。
- 2.10 温度为 300K、压强为 $3.0 \times 1.01 \times 10^5\text{Pa}$ 时，某容器含有 640g氧气，当此容器被加热至 400K恒定后，打开容器出口，问当容器内氧气的压强降到 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$ 时，共放出多少克氧气？
- 2.11 相对湿度是指，在一定温度下空气中水蒸气的分压与同温下水的饱和蒸气压之比。试计算：
- (1) 303K、空气的相对湿度为 100%时，每升空气中水汽的质量。
- (2) 323K、空气的相对湿度为 80%时，每升空气中水汽的质量。
- 已知 303K时，水的饱和蒸气压为 $4.23 \times 10^3\text{Pa}$ ；

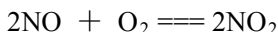
323K时，水的饱和蒸气压为 $1.23 \times 10^4 \text{Pa}$ 。

2.12 在 303K， $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 时由排水集气法收集到氧气 1.00dm^3 。问有多少克氯酸钾按下式分解？



已知 303K时水的饱和蒸气压为 $4.23 \times 10^3 \text{Pa}$ 。

2.13 298K， $1.23 \times 10^5 \text{Pa}$ 气压下，在体积为 0.50dm^3 的烧瓶中充满NO和 O_2 气。下列反应进行一段时间后，瓶内总压变为 $8.3 \times 10^4 \text{Pa}$ ，求生成 NO_2 的质量。



2.14 一高压氧气钢瓶，容积为 45.0dm^3 ，能承受压强为 $3 \times 10^7 \text{Pa}$ ，问在 298K时最多可装入多少千克氧气而不致发生危险？

2.15 将总压强为 101.3kPa 的氮气和水蒸气的混合物通入盛有足量 P_2O_5 干燥剂的玻璃瓶中，放置一段时间后，瓶内压强恒定为 99.3kPa 。

(1) 求原气体混合物中各组分的物质的量分数；

(2) 若温度为 298K，实验后干燥剂增重 1.50g ，求瓶的体积。(假设干燥剂的体积可忽略且不吸附氮气)

2.16 水的“三相点”温度和压强各是多少？它与水的正常凝固点有何不同？

2.17 国际单位制的热力学温标是以水的三相点为标准，而不用水的冰点或沸点，为什么？

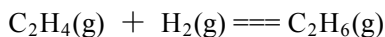
2.18 已知苯的临界点为 289°C ， 4.86Mpa ，沸点为 80°C ；三相点为 5°C ， 2.84kPa 。在三相点时液态苯的密度为 $0.894 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，固态苯的密度为 $1.005 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。根据上述数据试画出 $0-300^\circ\text{C}$ 范围内苯的相图（参照水的相图，坐标可不按比例制作）。

2.19 在下列各组物质中，哪一种最易溶于苯中？

① H_2 ， N_2 ， CO_2 ② CH_4 ， C_5H_{12} ， $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ ③ NaCl ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ， CCl_4

2.20 由 C_2H_4 和过量 H_2 组成的混合气体的总压为 6930Pa 。使混合气体通过铂催化剂进行

下列反应:



待完全反应后, 在相同温度和体积下, 压强降为 4530Pa。求原混合气体中 C_2H_4 的物质的量分数。

2.21 某反应要求缓慢加入乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 现采用将空气通过液体乙醇带入乙醇气体的方法进行。在 293K, $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 时, 为引入 2.3g 乙醇, 求所需空气的体积。已知 293K 时乙醇的饱和蒸气压为 5866.2Pa。

2.22 计算下列几种市售试剂的物质的量浓度

- (1) 浓盐酸, HCl 的质量分数为 37%, 密度为 $1.18 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- (2) 浓硫酸, H_2SO_4 的质量分数为 98%, 密度为 $1.84 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- (3) 浓硝酸, HNO_3 的质量分数为 69%, 密度为 $1.42 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
- (4) 浓氨水, NH_3 的质量分数为 28%, 密度为 $0.90 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2.23 303K时, 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)的饱和蒸气压是 37330Pa, 当 6g 某非挥发性有机物溶于 120g 丙酮时, 丙酮的饱和蒸气压下降至 35570Pa。试求此有机物的相对分子质量。

2.24 尿素(CON_2H_4)溶液可用作防冻液, 欲使水的冰点下降 10K, 问应在 5kg 水中溶解多少千克尿素? 已知水的凝固点下降常数 $K_f = 1.86 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

2.25 298K时, 含 5.0g 聚苯乙烯的 1dm^3 苯溶液的渗透压为 1013Pa。求该聚苯乙烯的相对分子质量。

2.26 人体血液的凝固点为 -0.56°C , 求 36.5°C 时人体血液的渗透压。已知水的凝固点下降常数 $K_f = 1.86 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

2.27 一密闭容器放有一杯纯水和一杯蔗糖水溶液, 问经过足够长的时间会有什么现象发生?

2.28 已知金(Au)的晶胞属面心立方, 晶胞边长为 0.409nm, 试求:

- (1) 金的原子半径;

- (2) 晶胞体积;
- (3) 一个晶胞中金原子个数;
- (4) 金的密度。

2.29 下面说法是否正确,为什么?

- (1) 凡有规则外形的固体都是晶体;
- (2) 晶体一定具有各向异性;
- (3) 晶胞就是晶格;
- (4) 每个面心立方晶胞中有 14 个质点。

2.30 已知石墨为层状结构,每个碳原子与同一个平面的三个碳原子相连,相互间的键角均为 120° 。试画出石墨的一个晶胞结构图,每个石墨晶胞中含有几个碳原子?

习题解答

- 2.1 凡是在任何温度和压力下都严格遵守理想气体状态方程的气体即为理想气体
在压力不太大、温度不太低的情况下,实际气体可视为理想气体
- 2.2 冬天天气干燥,空气中水蒸气含量低于相应温度下水蒸气的饱和蒸汽压,故可采用加湿器调节室内湿度;而在夏天,空气中水蒸气含量与相应温度下水蒸气的饱和蒸汽压相差不多,采用加湿器会使得空气中水汽过饱和,从而凝结成水,起不到加湿效果。
- 2.3 常温常压下,以气体形式存在的单质:氢气、氮气、氧气、臭氧、氟、氯气、惰性气体;以液体形式存在的金属:汞;以液体形式存在的非金属:溴
- 2.4 温度相同,因为 $\frac{1}{2}m(\sqrt{u^2})^2 = \frac{3}{2}kT$; 但压力不一定相同,由 $P = \frac{\rho}{M}RT$, 已知 ρ 不同,但 M 未知,故压力是否相等是不可判定的。
- 2.5 平均速度不同,平均动能相同

2.6 由公式 $M = \frac{\rho RT}{P}$ 得, $M = \frac{2.64 \times 8.314 \times 683}{100} = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.7 由公式 $\frac{\mu_1}{\mu_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ 得 $M = \left(\frac{\mu_{\text{Cl}_2}}{\mu}\right)^2 \times M_{\text{Cl}_2} = \left(\frac{1}{1.193}\right)^2 \times 70.9 = 49.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子式为 O_3

2.8 本题可理解为 T 温度时体积为 298K 时体积的 2 倍, 根据 $PV=nRT$ 得 $T \propto V$, 此时温度即 $T=298 \times 2=596\text{K}$

2.9 由公式 $M = \frac{\rho RT}{P}$ 得, $M = \frac{0.899 \times 8.314 \times 353}{15.6} = 169 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 又 $x = \frac{169-131}{19} = 2$, 所以分子式为 XeF_2

2.10 由公式 $PV = \frac{m}{M} RT$ 得: $m_1 = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} m_2 = \frac{1.01 \times 10^5}{3.0 \times 1.01 \times 10^5} \times \frac{300}{400} \times 640 = 160\text{g}$, 此质量为瓶中氧气所剩质量, 所以放出的氧气质量为: $640-160=480\text{g}$

2.11 (1) 303K时空气中水汽分压为 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.23 \times 10^3 \times 100\% = 4.23 \times 10^3 \text{ Pa}$

$$m = \frac{PV}{RT} M = \frac{4.23 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}}{8.314 \times 303} \times 18 = 0.0302\text{g}$$

(2) 323K时空气中水汽分压为 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \times 10^4 \times 80\% = 9.84 \times 10^3 \text{ Pa}$

$$m = \frac{PV}{RT} M = \frac{9.84 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}}{8.314 \times 323} \times 18 = 0.0660\text{g}$$

2.12 $P(\text{O}_2) = 10.1 \times 10^4 - 0.423 \times 10^4 = 9.7 \times 10^4 (\text{Pa})$

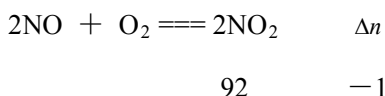
由理想气体状态方程得: $n(\text{O}_2) = \frac{P(\text{O}_2) \cdot V}{RT} = \frac{9.7 \times 10^4 \times 1.00 \times 10^{-3}}{8.314 \times 303} = 0.0385\text{mol}$

由反应式: $2\text{KClO}_3 - 3\text{O}_2$

分解的 KClO_3 的质量为: $0.0385 \times \frac{2}{3} \times 122.6 = 3.15\text{g}$

2.13 反应前后总的物质的量的改变值为

$$\Delta n = \frac{(P_2 - P_1)V}{RT} = \frac{8.3 \times 10^4 - 1.23 \times 10^5}{8.314 \times 298} \times 0.50 \times 10^{-3} = -0.0081\text{mol}$$



所以生成的 NO_2 的质量 $m = \frac{-0.0081}{-1} \times 92 = 0.74 \text{ g}$

2.14 已知 $P \leq 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ ，由理气状态方程得

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{3 \times 10^7 \times 45.0 \times 10^{-3} \times 32.0}{8.314 \times 298} = 1.74 \times 10^4 \text{ g} = 17.4 \text{ kg}$$

因此瓶内装入的氧气只要不超过 17.4kg 就不会发生危险

2.15 (1)混合气体中的水蒸气最后全部被干燥剂吸收，则混合气体中氮气的分压为

$$p(\text{N}_2) = 99.3 \text{ kPa}; \text{混合气体中水蒸气的分压为 } p(\text{H}_2\text{O}) = 101.3 - 99.3 = 2.0 \text{ kPa}$$

$$\text{由公式 } p_i = x_i p(\text{总}) \text{ 得: } x(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{p} = \frac{99.3}{101.3} = 0.98, \text{ 故 } x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0.98 = 0.02$$

(2)根据题意，混合气体中水蒸气的质量等于干燥剂增加的质量，则水蒸气中水的

$$\text{物质的量为 } \frac{1.50}{18} = 0.0833 \text{ mol}$$

由理想气体状态方程得到瓶的体积为

$$V(\text{瓶}) = V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})RT}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.0833 \times 8.314 \times 293}{2.0 \times 10^3} = 0.102 \text{ m}^3$$

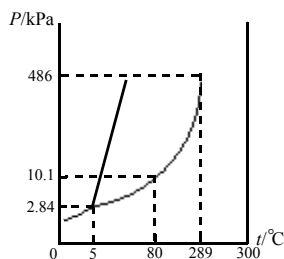
2.16 水的“三相点”温度和压强各是多少？它与水的正常凝固点有何不同？

在水的“三相点”时，温度为 273.0098K、压强为 0.61kPa

三相点是对纯水而言的，是单组分体系，是指水在它的蒸汽压（0.61kPa）下的凝固点；水的正常凝固点是指被空气饱和了的水在 101.3kPa 条件下结冰的温度。

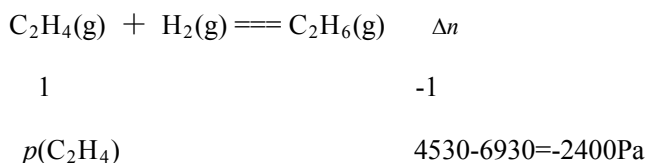
2.17 水的三相点是一固定常数，不随任何条件的改变而改变；而水的冰点或沸点随外界条件（如压力）的改变而改变的。

2.18



2.19 ②组物质最易溶于苯：1、相似相溶原理 2、液态较气态、固态更溶于液态

2.20 反应前后温度与体积不变，由理想气体状态方程可得 $n \propto P$



$$p(\text{C}_2\text{H}_4)=2400\text{Pa} \quad \text{可得} x(\text{C}_2\text{H}_4)=\frac{2400}{6930}=0.346$$

2.21 理想气体状态方程 $PV=nRT$ ，2.3g 乙醇气体所占的体积为

$$V=\frac{nRT}{p}=\frac{2.3}{46}\times\frac{8.314\times293}{5866.2}=0.0207(\text{m}^3)$$

在 0.0207m^3 气体中，空气的会压为 $p(\text{空})=1.013\times10^5-5866=9.54\times10^4(\text{Pa})$

$$\text{通入 } 1.013\times10^5\text{Pa} \text{ 的空气的体积为 } V(\text{空})=\frac{9.54\times10^4\times0.0207}{1.013\times10^5}=0.020\text{m}^3$$

$$2.22 \quad (1)[\text{HCl}]=\frac{1.18\times10^3\times37\%}{36.5}=12\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$(2)[\text{H}_2\text{SO}_4]=\frac{1.84\times10^3\times98\%}{98}=18\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$(3)[\text{HNO}_3]=\frac{1.42\times10^3\times69\%}{63}=15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$(4)[\text{NH}_3]=\frac{0.90\times10^3\times28\%}{17}=15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$2.23 \quad \text{由 } p=p_A^\circ x_A \text{ 得丙酮的物质的量分数为 } x(\text{丙酮})=\frac{p}{p^\circ}=\frac{35570}{37330}=0.9529$$

设非挥发性有机物的摩尔质量为 M

$$\text{由 } x(\text{丙酮})=\frac{\frac{120}{58}}{\frac{120}{58}+\frac{60}{M}}=0.9529 \quad \text{得 } M=58.2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$2.24 \quad \text{由公式 } \Delta t_f = K_f b \text{ 得方程 } 10=1.86\times\frac{60}{5} \quad \text{解得 } m=5580(\text{g})=5.58(\text{kg})$$

2.25 $\pi = cRT$ 得 $1.013 = \frac{5}{10^{-3}} \times 8.314 \times 298$

$$M = \frac{5 \times 8.314 \times 298}{1.013} = 1.22 \times 10^4 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

2.26 由公式 $\Delta t_f = K_f b$ 得 $b = \frac{\Delta t_f}{K_f} = \frac{0 - (-0.56)}{1.86} = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

对于稀溶液, $b \approx c$ 则 $\pi = cRT \approx bRT = 0.30 \times 8.314 \times 10^3 \times 309.5 = 771955 \text{ Pa}$

2.27 纯水杯的水全部转移入蔗糖溶液杯中

2.28 (1)面心立方晶胞的一个正方形面上,处于对角线上的三个质点相互接触,所以对角线的长为 $4r$ (r 为质点半径)。

所以 $r = \frac{1}{4} \times \sqrt{2} \times 0.409 = 0.145 (\text{nm})$

(2) $V = 0.409^3 = 6.84 \times 10^{-2} (\text{nm}^3) = 6.84 \times 10^{-29} (\text{m}^3)$

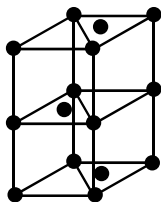
(3)一个晶胞中八个顶点处各有一个质点、六个面上各一个质点,因此独立的金原子数为:

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

(4) $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times \frac{197.0}{6.02 \times 10^{23}} \times 10^{-3}}{6.84 \times 10^{-29}} = 19.1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

2.29 (1) 错 (2) 错 (3) 错 (4) 错

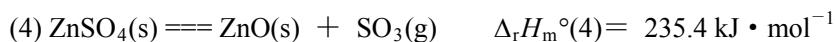
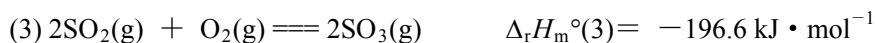
2.30 一个晶胞中有四个碳原子



第三章 化学热力学初步

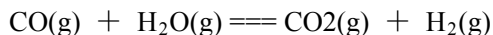
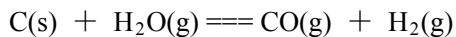
习 题

- 3.1 什么类型的化学反应 Q_p 等于 Q_v ? 什么类型的化学反应 Q_p 大于 Q_v ? 什么类型的化学反应 Q_p 小于 Q_v ?
- 3.2 在 373K 时, 水的蒸发热为 $40.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算在 373K , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 1mol 水气化过程的 ΔU 和 ΔS (假定水蒸气为理想气体, 液态水的体积可忽略不计)。
- 3.3 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\circ$ 是否等于 $\text{HI}(\text{g})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$? 为什么?
- 3.4 乙烯加氢反应和丙烯加氢反应的热效应几乎相等, 为什么?
- 3.5 金刚石和石墨的燃烧热是否相等? 为什么?
- 3.6 试估计单质碘升华过程焓变和熵变的正负号。
- 3.7 已知下列数据



求 $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ 的标准生成热。

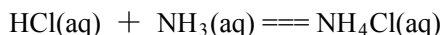
- 3.8 已知 $\text{CS}_2(1)$ 在 101.3kPa 和沸点温度(319.3K)时气化吸热 $352 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。求 1mol $\text{CS}_2(1)$ 在沸点温度时气化过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。
- 3.9 水煤气是将水蒸气通过红热的碳发生下列反应而制得



将反应后的混合气体冷至室温即得水煤气, 其中含有 CO 、 H_2 及少量 CO_2 (水汽可忽略不计)。若 C 有 95%转化为 CO , 5%转化为 CO_2 , 则 1 dm^3 此种水煤气燃烧产生的热量是多少 (假设燃烧产物都是气体)?

已知	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	-110.5	-393.5	-241.8

3.10 计算下列反应的中和热



3.11 阿波罗登月火箭用联氨 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 作燃料，用 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 作氧化剂，燃烧产物为 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。若反应在 300K，101.3kPa下进行，试计算燃烧 1.0kg联氨所需 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的体积，反应共放出多少热量？

已知	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ · mol ⁻¹):	50.6	9.16	-285.8

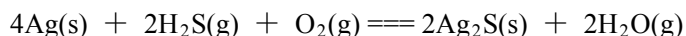
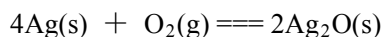
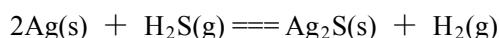
3.12 已知下列键能数据

键	N=N	N—Cl	N—H	Cl—Cl	Cl—H	H—H
$E(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	945	201	389	243	431	436

(1) 求反应 $2\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\circ$;

(2) 由标准生成热判断 $\text{NCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 相对稳定性高低。

3.13 假设空气中含有百万分之一的 H_2S 和百万分之一的 H_2 ，根据下列反应判断，通常条件下纯银能否和 H_2S 作用生成 Ag_2S ?



3.14 通过计算说明，常温常压下固体 Na_2O 和固体 HgO 的热稳定性高低。

3.15 反应 $\text{A(g)} + \text{B(s)} \rightleftharpoons \text{C(g)}$ 的 $\Delta_r H_m^\circ = -42.98\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设A、C均为理想气体。

298K，标准状况下，反应经过某一过程做了最大非体积功，并防热 $2.98\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

试求体系在此过程中的 Q 、 W 、 $\Delta_r U_m^\circ$ 、 $\Delta_r H_m^\circ$ 、 $\Delta_r S_m^\circ$ 、 $\Delta_r G_m^\circ$ 。

3.16 炼铁高炉尾气中含有大量的 SO_3 ，对环境造成极大污染。人们设想用生石灰 CaO

吸收 SO_3 生成 CaSO_4 的方法消除其污染。已知下列数据

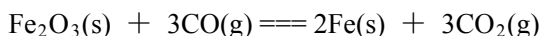
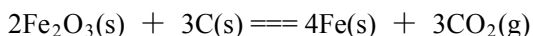
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	CaO(s)	$\text{SO}_3(\text{g})$
---------------------------	-----------------	-------------------------

$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1433	-635.1	-395.7
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	107.0	39.7	256.6

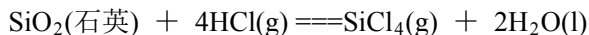
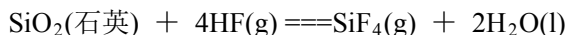
通过计算说明这一设想能否实现。

3.17 由键焓能否直接求算HF(g)、HCl(g)、H₂O(l)和CH₄(g)的标准生成焓？如能计算，请与附录中的数据进行比较。

3.18 高炉炼铁是用焦炭将Fe₂O₃还原为单质铁。试通过热力学计算说明还原剂主要是CO而非焦炭。相关反应为



3.19 通过热力学计算说明为什么人们用氟化氢气体刻蚀玻璃，而不选用氯化氢气体。相关反应如下：



3.20 根据热力学计算说明，常温下石墨和金刚石的相对有序程度高低。已知 S_m° (石墨)=5.740J·mol⁻¹·K⁻¹， $\Delta_f H_m^\circ$ (金刚石)=1.897kJ·mol⁻¹， $\Delta_f G_m^\circ$ (金刚石)=2.900kJ·mol⁻¹。

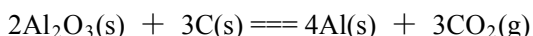
3.21 NO 和 CO 是汽车尾气的主要污染物，人们设想利用下列反应消除其污染：

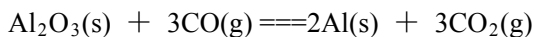


试通过热力学计算说明这种设想的可能性。

3.22 白云石的主要成分是CaCO₃·MgCO₃，欲使MgCO₃分解而CaCO₃不分解，加热温度应控制在什么范围？

3.23 如 3.18 题所示，高炉炼铁是用焦炭将Fe₂O₃还原为单质铁。试通过热力学计算说明，采用同样的方法能否用焦炭将铝土矿还原为金属铝？相关反应为





3.24 臭化肥 NH_4HCO_3 在常温下极易分解，从而限制了它的使用。通过热力学计算说明，在实际应用中能否通过控制温度来阻止 NH_4HCO_3 的分解？

3.25 比较下列各组物质熵值的大小

- | | |
|--|--|
| (1) $1\text{molO}_2(298\text{K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ | $1\text{molO}_2(303\text{K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ |
| (2) $1\text{molH}_2\text{O}(\text{s}, 273\text{K}, 10 \times 10^5 \text{ Pa})$ | $1\text{molH}_2\text{O}(\text{l}, 273\text{K}, 10 \times 10^5 \text{ Pa})$ |
| (3) $1\text{gH}_2(298\text{K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ | $1\text{molH}_2(298\text{K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ |
| (4) $n \text{ molC}_2\text{H}_4(298\text{K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ | $2\text{mol} - (\text{CH}_2)_n - (298\text{K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ |
| (5) $1\text{molNa}(\text{s}, 298\text{K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ | $1\text{molMg}(\text{s}, 298\text{K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ |

3.26 试判断下列过程熵变的正负号

- (1) 溶解少量食盐于水中；
- (2) 水蒸气和炽热的碳反应生成 CO 和 H_2 ；
- (3) 冰熔化变为水；
- (4) 石灰水吸收 CO_2 ；
- (5) 石灰石高温分解。

习题解答

3.1 当反应物中气体的物质的量比生成物中气体的量小时， $Q_p < Q_V$ ；反之则 $Q_p > Q_V$ ；当反应物与生成物气体的物质的量相等时，或反应物与生成物全是固体或液体时， $Q_p = Q_V$ 。

3.2 由公式 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V$
 液体水的体积不计，水蒸气为理想气体，则 $p\Delta V = nRT$
 $\Delta U = \Delta H - RT = 40580 - 8.314 \times 373 = 37479(\text{J})$

蒸发过程是在 373K 、 1atm 下进行的，故该过程为可逆过程，可采用 $\Delta S = \frac{Q_p}{T}$ 进行计算

$$\Delta S = \frac{40580}{373} = 108.8(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

3.3 不相等。 $\Delta_r H_m^\circ$ 是进行一摩尔反应的反应热，它与反应式的书写有关；而 $\Delta_f H_m^\circ$ 是指某温度下，由处于标准态的各种元素最稳定的单质生成标准状态下 1mol 该纯物质的反应热，它与反应式的书写无关。对本题 $\Delta_r H_m^\circ = 2 \Delta_f H_m^\circ$

3.4

3.5 不相等

C 的同素异形体中，石墨最为稳定，即 $\Delta_f H_m^\circ = 0$ ；金刚石 $\Delta_f H_m^\circ > 0$ ；而石墨与金刚石燃烧的产物完全相同，因此可得两者的燃烧热不同。

3.6 焓变为+；熵变亦为+。

3.7 $\text{Zn(s)} + \text{S(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4(\text{s})$ 可由 $\frac{1}{2} \times (1) + (2) + \frac{1}{2} \times (3) - (4)$ 得到

因此 $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ 标准生成热 $\Delta_f H_m^\circ = \frac{1}{2} \times \Delta_r H_m^\circ(1) + \Delta_r H_m^\circ(2) + \frac{1}{2} \times \Delta_r H_m^\circ(3) -$

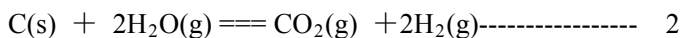
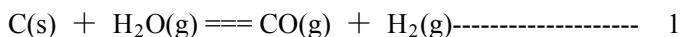
$$\Delta_r H_m^\circ(4) = \frac{-696.0}{2} + (-296.9) + \frac{1}{2} \times (-196.6) - 235.4 = -978.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.8 $\Delta H = 352 \times 76 = 2.68 \times 10^4 \text{ J}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{2.68 \times 10^4}{319.3} = 83.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = 2.68 \times 10^4 - 1 \times 8.314 \times 319.3 = 2.41 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.9 由给定反应式可得

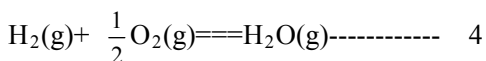
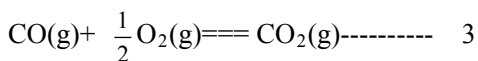


$$1 \text{ dm}^3 \text{ 水煤气的物质的量为 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \times 1}{8.314 \times 298} = 0.041(\text{mol})$$

设转化为水煤气的炭的物质的量为 x ，则有

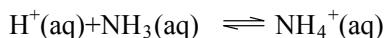
$$95\%x + 95\%x + 5\%x + 2 \times 5\%x = 0.041 \quad \text{得到 } x = 0.02 \text{ mol}$$

水煤气的燃烧反应为：



则燃烧热为 $\Delta H = 0.95 \times 0.02 \times [(-393.5) - (-110.5)] + (0.95 + 2 \times 0.05) \times 0.02 \times (-241.8) = 10.45 \text{ kJ}$

3.10 反应在溶液中进行，反应式可写为离子式



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{NH}_4^+) - \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{aq})) - \Delta H_f^\circ(\text{H}^+) = -132.59 - (-80.76) - 0 = -51.83 (\text{kJ})$$

3.11 反应方程式为： $2 \text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_r H_m^\circ = 4 \times (-285.8) - 2 \times 50.6 - 9.16 = -1253.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

燃烧 1.0 kg $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 需 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的体积为

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\frac{1000}{32} \times \frac{1}{2} \times 8.314 \times 10^3 \times 300}{1.013 \times 10^5} = 384.7 \text{ dm}^3$$

$$\text{放出的热量为 } Q = \frac{1000}{32} \times \frac{1253.56}{2} = 1.96 \times 10^4 \text{ kJ}$$

3.12 (1) $2\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{HCl}(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\circ = 2 \times 3E(\text{N}-\text{H}) + 3E(\text{Cl}-\text{Cl}) - E(\text{N} \equiv \text{N}) - 6E(\text{Cl}-\text{H})$$

$$= 6 \times 389 + 3 \times 243 - 945 - 6 \times 431 = -468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NCl}_3(\text{g})$ $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$

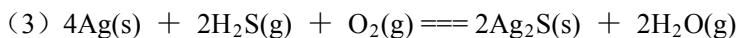
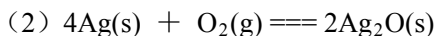
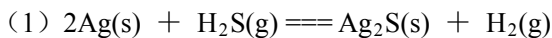
$$\Delta_r H_m^\circ(\text{NCl}_3, \text{g}) = \frac{1}{2} E(\text{N} \equiv \text{N}) + \frac{3}{2} E(\text{Cl}-\text{Cl}) - 3E(\text{N}-\text{Cl}) = \frac{1}{2} \times 945 + \frac{3}{2} \times 243 - 3 \times 201 = 234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = \frac{1}{2} E(\text{N} \equiv \text{N}) + \frac{3}{2} E(\text{H}-\text{H}) - 3E(\text{H}-$$

$$\text{Cl}) = \frac{1}{2} \times 945 + \frac{3}{2} \times 436 - 3 \times 389 = -40.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从计算结果表明： NH_3 稳定而 NCl_3 不稳定。

3.13 银在空气中可能发生的反应有：



三反应的标准自由焓变化分别为

$$\Delta G_{(1)}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{Ag}_2\text{S}) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{S}) = -40.25 - (-33.02) = -7.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{(2)}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = -10.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = \Delta G_{f(\text{Ag}_2\text{S})}^{\circ} + \Delta G_{f(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))}^{\circ} - \Delta G_{f(\text{H}_2\text{S})}^{\circ} = -40.25 + (-228.59) - (-33.02)$$

$$= -235.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在题示条件下，反应的 ΔG 为：

$$\Delta G_{(1)} = \Delta G_{(1)}^{\circ} + RT \ln Q_{P(1)} = -7.23 + 8.314 \times 298 \div 1000 \times \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}$$

$$= -7.23 + 8.314 \times 298 \div 1000 \times \ln 1 = -7.23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

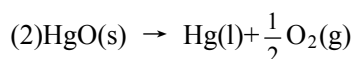
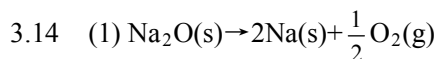
$$\Delta G_{(2)} = \Delta G_{(2)}^{\circ} + RT \ln Q_{P(2)} = -10.82 + 8.314 \times 298 \div 1000 \times \ln \frac{1}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

$$= -10.82 + 8.314 \times 298 \div 1000 \times \ln \frac{1}{\sqrt{0.2}} = -8.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{(3)} = \Delta G_{(3)}^{\circ} + RT \ln Q_{P(3)} = -235.28 + 8.314 \times 298 \div 1000 \times \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= -235.28 + 8.314 \times 298 \div 1000 \times \ln \frac{0.0319}{10^{-6} \times \sqrt{0.2}} = -208.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由此可见，在题示条件下，反应（3）进行的程度最大，即纯银在常温及题示条件下能生成 Ag_2S 。实际空气中 H_2S 含量常大于百万分之一，所以银制品在空气中久置会生成 Ag_2S 而变黑。



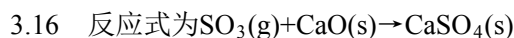
3.15 $\Delta_r H_m^{\circ} = -42.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta_r U_m^{\circ} = \Delta_r H_m^{\circ} - \Delta nRT = \Delta_r H_m^{\circ} = -42.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

进行一摩尔反应， $Q = -2.98 \text{ kJ}$

由 $\Delta U = Q - W$ 得 $W = -2.98 - (-42.98) = -45.96 \text{ kJ}$

$\Delta_r G_m^{\circ} = W_{f(\text{max})} = -45.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^{\circ} = \frac{Q}{T} = \frac{-2980}{298} = -10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$



$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1433 - (-635.1) - (-395.7) - 298 \times (107.0 - 39.7 - 256.6) \times 10^{-3} = -345.8 \text{ kJ}$

反应可在常温下自发进行。

$$3.17 \quad (1) \Delta_f H_m^\circ(\text{HF}(\text{g})) = \frac{1}{2} E(\text{H}-\text{H}) + \frac{1}{2} E(\text{F}-\text{F}) - E(\text{H}-\text{F})$$

$$= \frac{1}{2} \times 432.0 + \frac{1}{2} \times 154.8 - 565 = -271.6 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

查表得 $\text{HF}(\text{g})$ 的标准生成热为 $-271.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与计算数值相近

$$(2) \Delta_f H_m^\circ(\text{HCl}(\text{g})) = \frac{1}{2} E(\text{H}-\text{H}) + \frac{1}{2} E(\text{Cl}-\text{Cl}) - E(\text{H}-\text{Cl})$$

$$= \frac{1}{2} \times 432.0 + \frac{1}{2} \times 239.7 - 428 = -92.2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

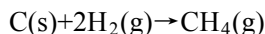
查表得 $\text{HCl}(\text{g})$ 的标准生成热为 $-92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与计算数值相近

$$(3) \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = E(\text{H}-\text{H}) + \frac{1}{2} E(\text{O}=\text{O}) - 2E(\text{H}-\text{O})$$

$$= 432.0 + \frac{1}{2} \times 493.6 - 2 \times 458.8 = -238.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

查表得 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准生成热为 $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与计算数值有差距

(4) 对 $\text{CH}_4(\text{g})$ ，由石墨与氢气这两种最稳定的单质生成，反应式为



每个碳原子周围有三条 $\text{C}-\text{C}$ 键、层间作用相当于一键，即1个碳原子与四个碳原子相连，而每条键被两个碳原子占有，故反应断裂的 $\text{C}-\text{C}$ 的数目为

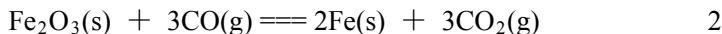
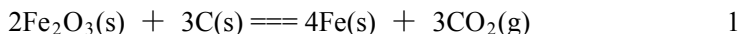
$$4 \times \frac{1}{2} = 2$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = 2E(\text{H}-\text{H}) + 2E(\text{C}-\text{C}) - 4E(\text{H}-\text{C})$$

$$= 2 \times 432.0 + 2 \times 345.6 - 4 \times 411 = -88.8 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

查表得 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的标准生成热为 $-74.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与计算数值有差距

3.18 反应式为：



$$\Delta_r G_m^\circ (1) = \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{产物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{反应物})$$

$$= -394.36 \times 3 - (-741.0) \times 2 = 298.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

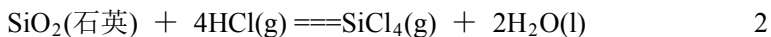
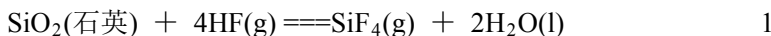
$$\Delta_r G_m^\circ (2) = \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{产物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{反应物})$$

$$= -394.36 \times 3 - (-741.0) - (-137.15) \times 3 = -30.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可看出反应(1)在常温下不能自动进行，而(2)可自发进行。故还原剂主要

是 CO 而非焦炭。

3.19 反应式为



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ (1) &= \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{产物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{反应物}) \\ &= (-1572.7) + (-237.18) \times 2 - (-273.2) \times 4 - (-856.67) = \\ &-97.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ (2) &= \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{产物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{反应物}) \\ &= (-617.0) + (-237.18) \times 2 - (-95.30) \times 4 - (-856.67) = \\ &146.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

可见 (2) 反应不会自发进行, 故不可用 HCl 刻划玻璃

3.20 对于反应 $\text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{C}(\text{金刚石})$

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ (\text{C, 金刚石}), \Delta_r G_m^\circ = \Delta_f G_m^\circ (\text{C, 金刚石})$$

由 $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$ 得

$$\Delta_r S_m^\circ = \frac{\Delta_r H_m^\circ - \Delta_r G_m^\circ}{T} = \frac{(1.897 - 2.900) \times 10^3}{298} = -3.366 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = S_m^\circ (\text{金刚石}) - S_m^\circ (\text{石墨})$$

$$S_m^\circ (\text{金刚石}) = \Delta_r S_m^\circ + S_m^\circ (\text{石墨}) = -3.366 + 5.740 = 2.374 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由于 $S_m^\circ (\text{金刚石}) < S_m^\circ (\text{石墨})$, 说明金刚石中碳原子排列更为有序。

3.21 $2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{产物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{反应物})$$

$$= 2 \times (-394.30) - 2 \times (-137.15) - 2 \times 86.57 = -341.161 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从热力学计算可知设想可行

3.22 $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \quad 1$

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \quad 2$

反应进行的临界点为 $\Delta G = 0$, 由公式 $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$

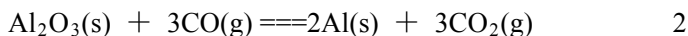
$$\text{反应 1 进行的临界温度为 } T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{(-601.82) + (-393.50) - (-1112.94)}{213.64 + 26.94 - 65.69} \times 1000 = 672.5 \text{ K}$$

$$\text{反应 2 进行的临界温度为 } T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{(-635.5) + (-393.50) - (-1206.87)}{213.64 + 39.7 - 92.88} \times 1000 = 1108.4 \text{ K}$$

因此温度必须控制在 672.5K 与 1108.4K 之间才可保证 MgCO_3 分解而 CaCO_3 不分解

3.23 反应式为





$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ (1) &= \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{产物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{反应物}) \\ &= -394.36 \times 3 - (-1576) \times 2 = 1968.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ (2) &= \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{产物}) - \Sigma \Delta_f G_m^\circ (\text{反应物}) \\ &= -394.36 \times 3 - (-1576) - (-137.15) \times 3 = 804.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

自由能均为较大的正值，故不可用焦炭来制备铝

3.24 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

欲使本反应不可进行，则需要 $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ > 0$ 即 $T > \frac{\Delta_r H_m^\circ}{\Delta_r S_m^\circ}$

对本反应 $\Delta_r S_m^\circ$ 恒大于 0

可查得 NH_4F 的 $\Delta_f H_m^\circ = -463.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，可以预测 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\circ > -463.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则 $\Delta_r H_m^\circ < -393.50 - 46.11 - 285.83 - (-463.9) < 0$

即在 $T > \frac{\Delta_r H_m^\circ}{\Delta_r S_m^\circ}$ 不等式的右边为一负值，故 $\Delta_r G_m^\circ$ 恒小于 0

故不可以通过控温来阻止化肥分解

3.25 (1) 303K 的氧气的熵值大

(2) 液态水熵值大

(3) 1mol 氢气的熵值大

(4) $n\text{mol}$ 乙烯熵值大

(5)

3.26 (1) + (2) + (3) + (4) - (5) +

第四章 化学反应速率速率和化学平衡

习 题

4.1 实际反应中有没有 0 级反应和 1 级反应？如果有，怎样用碰撞理论给予解释？

4.2 当温度不同而反应物起始浓度相同时，同一个反应的起始速率是否相同？速率常数是否相同？反应级数是否相同？活化能是否相同？

4.3 当温度相同而反应物起始浓度不同时，同一个反应的起始速率是否相同？速率常数是否相同？反应级数是否相同？活化能是否相同？

4.4 哪一种反应的速率与浓度无关？哪一种反应的半衰期与浓度无关？

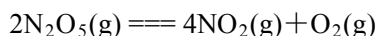
4.5 某放射性元素的衰变过程是一级反应，半衰期为 10^4 年，问此元素由 100g 减少到 1g 需要多少年？

4.6 已知 600K 时，一级反应 $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ 的速率常数为 $2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 。
问：

(1) 10.0g $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 分解一半需要多少时间？

(2) 10.0g $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 反应 2.0 小时之后还剩多少？

4.7 N_2O_5 的分解反应为



实验测得，340K 时 N_2O_5 的浓度随时间的变化如下：

t/min	0	1	2	3	4	5
$[\text{N}_2\text{O}_5]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.00	0.71	0.50	0.35	0.25	0.17

求：(1) 0—3 min 内的平均反应速率；

(2) 在第 2min 时反应的瞬时速率。

4.8 某化合物 M 在一种酶催化下进行分解反应，实验数据如下：

t/min	0	2	6	10	14	18
$[\text{M}]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1

试判断在实验条件下 M 分解反应的级数。

4.9 在某温度时反应 $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的机理为：

(1) $\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ (快)

(2) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (慢)

(3) $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (快)

试确定总反应速率方程。

4.10 实验测得反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$ 在不同温度下的速率常数如下：

T/K	273	283	293	303
$k/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	8.2×10^{-4}	2.0×10^{-3}	4.1×10^{-3}	8.3×10^{-3}

(1) 试用作图法求此反应的活化能;

(2) 求 300K 时反应的速率常数。

4.11 反应 $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2$ 在 373K 时的有关实验数据如下:

初始浓度		$-\frac{d[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{dt} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
$[\text{H}_2\text{PO}_2^-] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[\text{OH}^-] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	
0.10	1.0	3.2×10^{-5}
0.50	1.0	1.6×10^{-4}
0.50	4.0	2.56×10^{-3}

(1) 计算该反应的级数, 写出速率方程;

(2) 计算反应温度下的速率常数。

4.12 假设基元反应 $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$ 正反应的活化能为 $E_{\text{a}+}$, 逆反应的活化能为 $E_{\text{a}-}$ 。问

(1) 加入催化剂后正、逆反应的活化能如何变化?

(2) 如果加入的催化剂不同, 活化能的变化是否相同?

(3) 改变反应物的初始浓度, 正、逆反应的活化能如何变化?

(4) 升高反应温度, 正、逆反应的活化能如何变化?

4.13 已知反应 $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ 的活化能 $E_{\text{a}} = 188.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当以碘蒸气为催化剂时, 反应的活化能变为 $E_{\text{a}}' = 138.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 800K 时, 加如碘蒸气作催化剂后, 反应速率增大为原来的多少倍。

4.14 ^{203}Hg 可用于肾脏扫描。某医院购入 $0.200\text{g } ^{203}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 试样, 已知 ^{203}Hg 的半衰期为 46.1 天, 试计算六个月(180 天)后, 未发生衰变的试样还有多少?

4.15 判断下列叙述正确与否:

(1) 反应级数就是反应分子数;

(2) 含有多步基元反应的复杂反应, 实际进行时各基元反应的表现速率相等;

(3) 活化能大的反应一定比活化能小的反应速率慢;

(4) 速率常数大的反应一定比速率常数小的反应快;

(5) 催化剂只是改变了反应的活化能, 本身并不参加反应, 因此其质量和性质在反应

前后保持不变。

4.16 回答下列问题：

- (1) 一反应体系中各组份的平衡浓度是否随时间变化？是否随反应物起始浓度变化？是否随温度变化？
- (2) 有气相和固相参加的反应，平衡常数是否与固相的存在量有关？
- (3) 有气相和溶液参加的反应，平衡常数是否与溶液中各组份的量有关？
- (4) 有气、液、固三相参加的反应，平衡常数是否与气相的压力有关？
- (5) 经验平衡常数与标准平衡常数有何区别和联系？
- (6) 在 $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ 中 R 的取值和量纲如何？
- (7) 在 $\Delta_r G_m^\circ = RT \ln K^\circ$ 中 R 的取值和量纲如何？
- (8) 平衡常数改变后，平衡位置是否移动？平衡位置移动后，平衡常数是否改变？
- (9) 对 $\Delta_r G_m^\circ > 0$ 的反应，是否在任何条件下正反应都不能自发进行？
- (10) $\Delta_r G_m^\circ = 0$ ，是否意味着反应一定处于平衡态？

4.17 写出下列反应的平衡常数表达式：

- (1) $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (2) $\text{AgCl(s)} + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- (3) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$
- (4) $\text{HgI}_2(\text{s}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}(\text{aq})$
- (5) $\text{H}_2\text{S(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O(l)}$

4.18 已知 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的标准生成自由能 $\Delta_f G_m^\circ = -11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，标准生成焓 $\Delta_f H_m^\circ = -31.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。问

- (1) 标准状况下， $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的分解温度是多少？
- (2) 常温（298K）常压（101.1kPa）下，在空气中 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 能否分解？（设空气中氧气的体积分数为 20%）。

4.19 373K时，光气分解反应 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K^\circ = 8.0 \times 10^{-9}$ ，

$\Delta_f H_m^\circ = 104.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求

(1) 373K下反应达平衡后，总压为 202.6kPa时 COCl_2 的解离度；

(2) 反应的 $\Delta_r S_m^\circ$ 。

4.20 根据下列数据计算，373K时CO与 CH_3OH 合成醋酸的标准平衡常数。

	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110	-200.8	-435
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	+198	+238	+298

4.21 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 1037K时平衡常数 $K^\circ = 1.16$ ，若将 1.0mol CaCO_3 置于 10.0 dm^3 容器中加热至 1037K。问达平衡时 CaCO_3 的分解分数是多少？

4.22 根据热力学数据计算 BCl_3 在常温 298K时的饱和蒸气压及正常沸点。在 298K、100kPa条件下 BCl_3 呈液态还是呈气态？

4.23 在恒温 523K、恒压 101.3kPa条件下， PCl_5 发生下列分解反应：



平衡时，测得混合气体的密度为 $2.695 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 和 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的解离度。

4.24 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的风化若用反应式 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 表示。

(1) 试求 298K时反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 及 K°

(2) 298K时，若空气的相对湿度为 60%， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 能否风化？

4.25 已知 292K时，血红蛋白(Hb)在空气中氧化反应 $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$ 的平衡常数 K° 为 85.5，试求当氧气溶解于血液中时氧化反应 $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$ 的标准自由能变化 $\Delta_r G_m^\circ$ 。假设 292K时，空气中氧气的分压为 20.2kPa，氧气在血液中的溶解度为 $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

4.26 在 323K，101.3 kPa时， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的分解率为 50.0%。问当温度保持不变，压力变为 1013 kPa时， $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的分解率为多少？

4.27 以合成氨为例，定量说明温度、浓度、压力以及催化剂对化学平衡移动的影响。

4.28 已知下列物质在 298K 时的标准生成自由能分别为：

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{NiSO}_4(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-2221.7	-773.6	-228.4

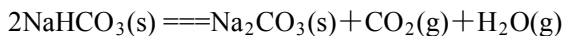
(1) 计算反应 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NiSO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在 298K 时的标准平衡常数 K° 。

(2) 求算 298K 时与固体 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 平衡的水的饱和蒸气压。

4.29 在一定温度和压强下， 1dm^3 容器中 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的分解率为 50%。若改变下列条件， $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的分解率如何变化？

- (1) 减小压强使容器的体积增大 1 倍；
- (2) 保持容器体积不变，加入氮气使体系总压强增大 1 倍；
- (3) 保持体系总压强不变，加入氮气使容器体积增大 1 倍；
- (4) 保持体系总压强不变，逐渐加入氯气使体系体积增大 1 倍；
- (5) 保持体积不变，逐渐加入氯气使体系总压强增大 1 倍。

4.30 联碱法生产纯碱流程的最后一步是加热分解小苏打：



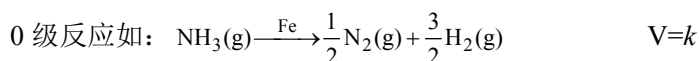
实验测得不同温度下反应的平衡常数如下表：

T/K	303	323	353	373
K°	1.66×10^{-5}	3.90×10^{-4}	6.27×10^{-3}	2.31×10^{-1}

- (1) 试用作图法求算在实验温度范围内反应的热效应；
- (2) 当平衡体系的总压达到 200kPa 时，反应温度为多少？

习题解答

4.1 实际反应中存在 0 级和 1 级反应。

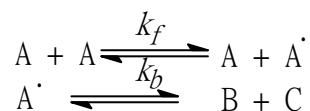


在此反应中，如果氨分子足够多，其分解速率仅决定于催化剂表面的活化中心数目

催化剂的活化中心数目一定时，反应速率与氨浓度无关，表现为 0 级反应。许多光化学反应也是 0 级反应。由于此类反应的反应物须经高能量的光子激发后才能反应，所以反应速率只决定于高能光子的数目光照强度一定时，光子数也一定，反应速率与反应物浓度无关，表现为 0 级反应。无论催化反应还是光化反应，反应物分子都需经过碰撞才能反应，因此 0 级反应并不与碰撞理论矛盾。

1 级反应的情况有多种：一种情况是几种反应物在一起，其中一种反应物浓度很小，且反应对此反应物是 1 级反应，其它反应物因浓度很大，基本保持不变，因此总反应速率表现为 1 级，即所谓的假 1 级反应。另一种情况是纯物质的分解反应，

$A \longrightarrow B+C$ ，对此类反应，1922 年 Lindeman 提出两步反应机理：



后一步是决速步骤。由此推得速率方程为

$$V = k_1[A^*] = k_1 \cdot \frac{k_f [A][A]}{k_b [A]} = k[A] \quad \text{表现为一级反应。活化分子则是由于反应物分子之间的碰撞而产生的，与碰撞理论也不矛盾。}$$

4.2 起始速率不同；速率常数不同；反应级数相同；活化能相同（严格说来活化能与温度有关）。

4.3 起始速率不同；速率常数相同；反应级数相同；活化能相同。

4.4 0 级反应的速率与浓度无关；1 级反应的半衰期与浓度无关。

4.5 由公式 $\ln \frac{c_1}{c_0} = -kt_1$ 得： $\frac{t}{10^4} = \frac{\ln \frac{100}{1}}{\ln 2}$ 所以 $t=6.64 \times 10^4$ 年

4.6 由速率常数单位可知本反应为 1 级反应

$$(1) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{2.0 \times 10^{-5}} = 3.5 \times 10^4 \text{ s}$$

$$(2) \quad \ln \frac{x}{10.0} = -2.0 \times 10^{-5} \times 2.0 \times 3600 = -0.144 \quad \text{得} \quad x =$$

4.7 (1) $\bar{v} = -\frac{0.35 - 1.00}{3 \times 60} = 3.61 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

(2) 由表中数据可以看出每隔 2 分钟浓度减小一半，故本反应为一级反应，半衰期为 2min $k = \frac{\ln 2}{120} = 0.00578 \text{ s}^{-1} \quad v = 0.00578 \times 0.50 = 0.00288 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

4.8 由表中数据可以看出反应速率不随时间的改变而改变，故本反应为 0 级反应

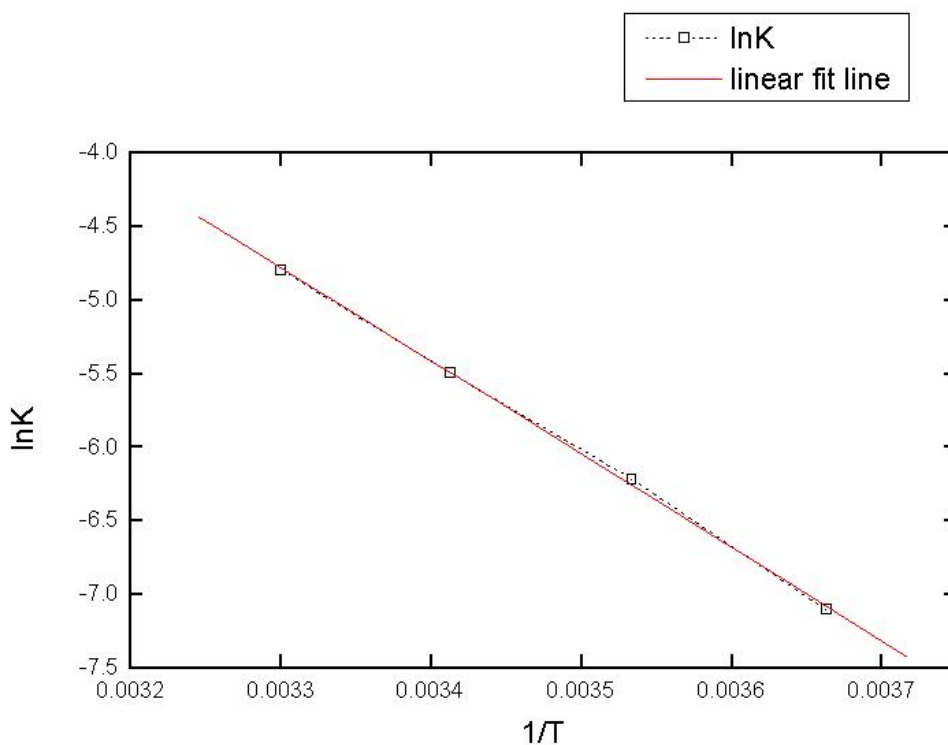
4.9 总的速率由慢反应决定，故 $v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$

由于(2)为慢反应, 故(1)可视为平衡反应 $[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$
 因此总反应的速率方程为: $v = k_2 K[\text{NO}]^2 [\text{H}_2] = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$

4.10

$k/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$\ln k$	T/K	$1/T$
8.2×10^{-4}	-7.11	273	0.00366
2.0×10^{-3}	-6.21	283	0.00353
4.1×10^{-3}	-5.50	293	0.00341
8.3×10^{-3}	-4.79	303	0.00330

由 $\ln k \sim 1/T$ 图



由图形读得:

斜率 $B = -6344.1$ 截距 $A = 16.16$

由公式可得: $\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + A$

$$(1) E_a = -R \times B = -8.314 \times 6344.1 = 5.27 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) T=300\text{K时}, \ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + A = -6344.1 \times \frac{1}{300} + 16.16 = -4.99$$

$$k=6.83 \times 10^{-3} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$$

4.11 (1) $[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ 恒定为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{OH}^-]$ 由 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 增为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应速度增加 16 倍, 故反应对 OH^- 为 2 级反应; 同理可知反应对 H_2PO_2^- 为 1 级反应。反应反应为三级反应。反应速率方程为 $v=k[\text{H}_2\text{PO}_2^-] \cdot [\text{OH}^-]^2$

$$(2) k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{PO}_2^-][\text{OH}^-]^2} = \frac{3.2 \times 10^{-5}}{0.10 \times 1.0^2} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{min}^{-1}$$

4.12 (1) 均变小

(2) 不同

(3) 不变

(4) 几乎不变

$$4.13 \quad \frac{v_2(\text{加入催化剂})}{v_1(\text{未加入催化剂})} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a1}-E_{a2}}{RT}} = e^{\frac{(188.3-138.1) \times 1000}{8.314 \times 800}} = 1.90 \times 10^3$$

4.14 由公式 $\ln \frac{c_1}{c_0} = -kt_1$, 设未发生衰变的试样占试样的质量成分百分数为 x

$$\ln x = \ln \frac{1}{2} \times \frac{180}{46.1} \quad \text{得 } x=0.0668 \quad \text{所以未发生衰变的试样为 } 0.0668 \times 0.200=0.0134 \text{ (g)}$$

4.15 (1) 错误 (2) 错误 (3) 错误 (4) 错误 (5) 错误

4.16 (1) 平衡浓度不随时间改变而变化; 随反应物起始浓度变化和温度的变化而变化。

(2) 无关

(3) 有关 (稀溶液中溶剂的浓度为 1)

(4) 是

(5) 经验平衡常数有单位, 而标准平衡常数无单位; 二者数值相等

(6) $R=0.08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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

(8) 平衡常数改变, 平衡位置移动; 但平衡位置移动, 平衡常数不一定改变。

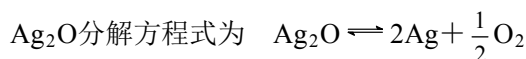
(9) 否 (如改变温度、压力等反应的条件使得 $\Delta G < 0$ 即可)

(10) 不一定 (如果反应条件是在 298.15K 与标准压力下进行才可以判断处于平衡态)

$$4.17 \quad (1) K = \frac{\frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c^\circ} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}}{\left(\frac{c_{\text{H}^+}}{c^\circ}\right)^2} \quad (2) K = \frac{\frac{c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}}{c^\circ} \cdot \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c^\circ}}{\left(\frac{c_{\text{NH}_3}}{c^\circ}\right)^2}$$

$$(3) K = \frac{\frac{p_{CO_2}}{p^\circ}}{\frac{p_{CH_4}}{p^\circ} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right)^2} \quad (4) K = \frac{\frac{c_{HgI_4^{2-}}}{c^\circ}}{\left(\frac{c_{I^-}}{c^\circ}\right)^2} \quad (5) K = \frac{\frac{c_{SO_4^{2-}}}{c^\circ} \cdot \left(\frac{c_{H^+}}{c^\circ}\right)^2}{\frac{c_{H_2S}}{c^\circ} \cdot \left(\frac{c_{H_2O_2}}{c^\circ}\right)^4}$$

4.18 (1) 由公式: $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT_1} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$



标准状况下上述反应平衡常数为 $K = \sqrt{\frac{p_{O_2}}{P^\circ}} = 1$

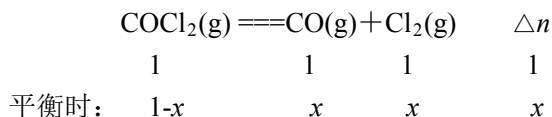
则有 $-RT \ln K_1 = \Delta_r H_m^\circ \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$ 又 $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$

故 $T_2 = \frac{T_1}{1 - \frac{\Delta_r G_m^\circ}{\Delta_r H_m^\circ}} = \frac{298.15}{1 - \frac{11.2}{31.1}} = 465.72(\text{K})$

(2) $\Delta G = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q = 11.2 \times 10^3 + 8.314 \times 298.15 \times \ln \sqrt{\frac{1/5}{1}} = 9.21 \times 10^3 \text{ J} > 0$

故 Ag_2O 在常温常压的空气中不能分解。

4.19 (1) 设其解离度为 x



$$p(\text{COCl}_2) = \frac{1-x}{1+x} p = \frac{1-x}{1+x} \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = \frac{x}{1+x} \times p = \frac{x}{1+x} \times 2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$K^\circ = \frac{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{Cl}_2)/p^\circ]}{p(\text{COCl}_2)/p^\circ} = \frac{\left(\frac{x}{1+x} \times \frac{2.026 \times 10^5}{1.013 \times 10^5}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x} \times \frac{2.026 \times 10^5}{1.013 \times 10^5}} = 8.0 \times 10^{-9} \quad \text{解得} \quad x = 6.32 \times 10^{-3}\%$$

(2) $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.314 \times 373 \times \ln(8.0 \times 10^{-9}) = 578 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\circ = \frac{\Delta_r H_m^\circ - \Delta_r G_m^\circ}{T} = \frac{(104.6 - 578) \times 10^3}{373} = 125.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$4.20 \quad \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R} = \frac{[(-435) - (-200.8) - (-110)] \times 10^3}{8.314 \times 373} - \frac{(298 - 238 - 198)}{8.314} = -23.45$$

所以 373K 时标准平衡常数为 $K^\circ = 6.53 \times 10^{-11}$

$$4.21 \quad p(\text{CO}_2) = K^\circ \cdot p^\circ = 1.16 \times 1.013 \times 10^5 = 1.175 \times 10^5 \text{ Pa}$$

在 1037K 达到平衡时, CO_2 的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.175 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 1.37} = 0.136 \text{ mol}$$

$$\text{分解分数为 } \frac{0.136}{0.2} \times 100\% = 68\%$$

4.22

$$4.23 \quad (1) \text{ 由公式可得混合气体的平均分子量为 } M = \frac{\rho RT}{P} = \frac{2.695 \times 8.314 \times 523}{101.3} = 115.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设解离度为 x



$$\text{平衡:} \quad 1-x \quad \quad x \quad \quad x$$

$$\text{平均分子量为 } M = \frac{1-x}{1+x} \times 208.47 + x \times (71 + 137.47) \quad \text{又 } M = 115.68 \quad \text{得 } x = 0.80$$

$$(2) \quad \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.314 \times 523 \times \ln \left(\frac{\left(\frac{0.8}{1+0.8} \right)^2}{\frac{0.2}{1+0.8}} \right) = 2.50 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.24

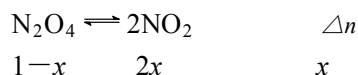
$$4.25 \quad \text{对反应 } \text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq}) \quad K_1^\circ = \frac{c(\text{HbO}_2)}{c(\text{Hb})} \cdot \frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}$$

$$\text{反应 } \text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq}) \quad K_2^\circ = \frac{c(\text{HbO}_2)}{c(\text{Hb})} \cdot \frac{c(\text{O}_2)}{c^\circ}$$

$$\text{可得 } K_2^\circ = K_1^\circ \times \frac{c(\text{O}_2)}{c^\circ} \times \frac{p^\circ}{p(\text{O}_2)} = 85.5 \times 2.3 \times 10^{-4} \times \frac{101.3}{20.2} = 0.0983$$

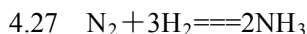
$$\Delta G = -RT \ln K_2 = -8.314 \times 292 \times \ln 0.0983 = 5.63 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.26 设分解率为 x , 分解的反应方程式为:



温度相同则平衡常数相同

因此有：
$$\frac{\left(\frac{\frac{2x}{1+x} \times 101.3 \times 10^3}{101.3 \times 10^3}\right)^2}{\frac{\frac{1-x}{1+x} \times 101.3 \times 10^3}{101.3 \times 10^3}} = \frac{\left(\frac{\frac{2 \times 0.5}{1+0.5} \times 101.3 \times 10^3}{101.3 \times 10^3}\right)^2}{\frac{\frac{1-0.5}{1+0.5} \times 101.3 \times 10^3}{101.3 \times 10^3}} \quad \text{可得 } x=0.18$$



(1) 温度的影响：

$$\Delta_r H_m^\circ = -46.11 \times 2 = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即反应为一放热反应。由 $\ln K_p^\circ = \frac{-\Delta_r H_m^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\circ}{R}$ 可知：温度升高， K_p° 变小，即平衡向逆反应方向移动。

(2) 压力的影响：

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_p}{K_p^\circ}, \quad \text{平衡时 } K_p^\circ = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}。$$

若将体系的体积减小一半，在平衡尚未移动之前，各组分的分压应该增大一倍，此时

$$Q_p = \frac{(2P_{\text{NH}_3})^2}{2P_{\text{N}_2} (2P_{\text{H}_2})^3} = \frac{1}{4} \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{1}{4} K_p^\circ$$

$Q_p < K_p^\circ$ ， $\Delta_r G_m < 0$ ，平衡向正反应方向移动，正方向是气体分子数减少的方向。

(3) 浓度对平衡的影响：

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_c}{K_c^\circ}$$

平衡时 $Q_c = K_c^\circ$ ， $\Delta_r G_m = 0$ ，此时若不改变产物浓度而增大反应物浓度，则 $Q_c < K_c^\circ$ ，

$\Delta_r G_m < 0$ ，平衡将向正反应方向移动。反之亦然。

(4) 因为催化剂只改变反应的活化能 E_a ，不改变反应的热效应，因此不影响平衡常数的

数值。即催化剂只能改变平衡到达的时间而不能改变化学平衡的移动。

4.28 (1) 由公式 $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$

$$\text{得 } K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}} = e^{-\frac{6 \times (-228.4) + (-773.6) - (-2221.7)}{8.314 \times 298} \times 10^3} = 2.40 \times 10^{-14}$$

(2) $K^\circ = \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\circ} \right)^6$ 则 $p(\text{H}_2\text{O}) = \sqrt[6]{K^\circ} p^\circ = 0.00537 \text{ atm}$

4.29 (1) 变大 (2) 无 (3) 变大 (4) 变小 (5) 变小

4.30 (1) $\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \frac{1}{T} + A$ 由 $\ln K^\circ \sim 1/T$ 图可得到相应的 $\Delta_r H_m^\circ$

K°	$\ln K^\circ$	T/K	1/T
1.66×10^{-5}	-7.11	303	0.00366
3.90×10^{-4}	-6.21	323	0.00353
6.27×10^{-3}	-5.50	353	0.00341
2.31×10^{-1}	-4.79	373	0.00330

做图 $\ln K^\circ \sim 1/T$

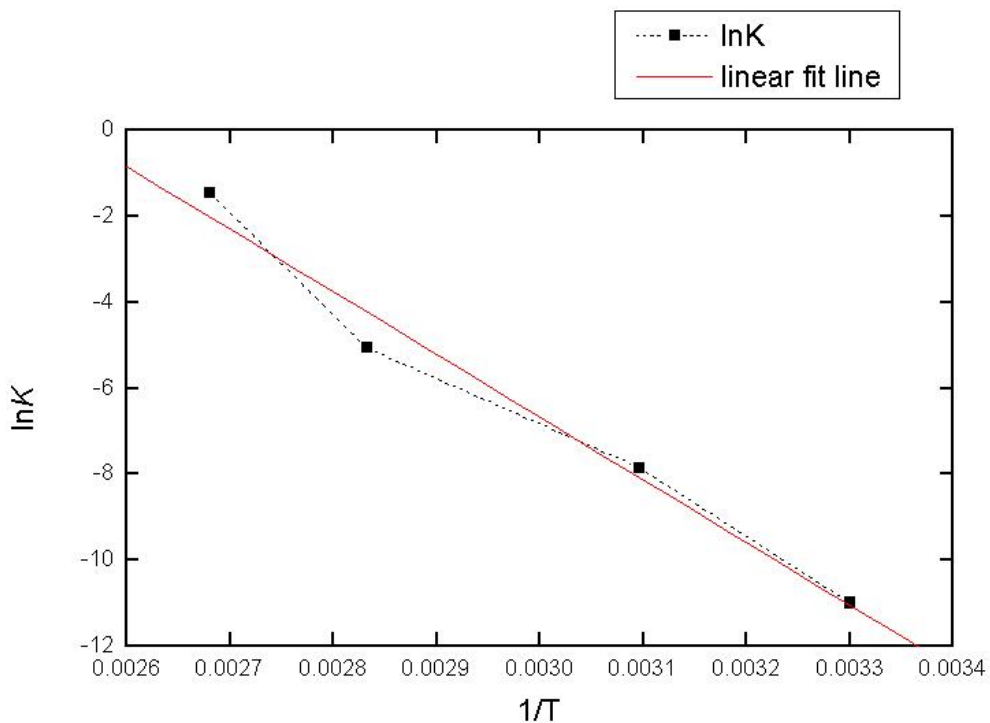
由图形读得:

斜率 $B = -1.46 \times 10^4$ 截距 $A = 37.10$

(1) $\Delta_r H_m^\circ = -R \times B = -8.314 \times 1.46 \times 10^4 = -1.21 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 平衡体系压力为 200kPa, 则 $K^\circ = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} = \frac{200/2}{101.3} \times \frac{200/2}{101.3} = 0.974$

由 $\ln K^\circ = B \frac{1}{T} + A$ 得: $T = \frac{B}{\ln K^\circ - A} = \frac{-1.46 \times 10^4}{\ln 0.974 - 37.10} = 393.3(\text{K})$



第五章 电解质溶液

习 题

- 5.1 常压下, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的酒精、糖水和盐水的沸点是否相同?
- 5.2 常压下, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 奈的苯溶液、尿素分水溶液、氯化钙的水溶液, 凝固点下降值是否相同?
- 5.3 常压下, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氯化钠水溶液的凝固点高于 -3.72°C , 为什么?
- 5.4 $\text{pH}=7.00$ 的水溶液一定是中性水溶液吗? 请说明原因。
- 5.5 常温下水的离子积 $K_w=1.0 \times 10^{-14}$, 是否意味着水的电离平衡常数 $K^\circ=1.0 \times 10^{-14}$?
- 5.6 判断下列过程溶液 pH 的变化 (假设溶液体积不变), 说明原因。

(1) 将 NaNO_2 加入到 HNO_2 溶液中;

(2) 将 NaNO_3 加入到 HNO_3 溶液中;

(3) 将 NH_4Cl 加入到氨水中;

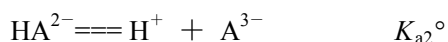
(4) 将 NaCl 加入到 HAc 溶液中;

5.7 相同浓度的盐酸溶液和醋酸溶液 pH 是否相同? pH 相同的盐酸溶液和醋酸溶液浓度是否相同? 若用烧碱中和 pH 相同的盐酸和醋酸, 烧碱用量是否相同?

5.8 已知 $0.010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的 $\text{pH}=1.84$, 求 HSO_4^- 的电离常数 K_{a2}° 。

5.9 已知 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCN}$ 溶液的解离度 0.0063% , 求溶液的 pH 和 HCN 的电离常数。

5.10 某三元弱酸电离平衡如下:



(1) 预测各步电离常数的大小;

(2) 在什么条件下, $[\text{HA}^{2-}]=K_{a2}^\circ$;

(3) $[\text{A}^{3-}]=K_{a3}^\circ$ 是否成立? 说明理由。

(4) 根据三个电离平衡, 推导出包含 $[\text{A}^{3-}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{H}_3\text{A}]$ 的平衡常数表达式。

5.11 已知 273K 时, 醋酸的电离常数 $K_a^\circ=1.66 \times 10^{-5}$, 试预测 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 醋酸溶液的凝固点。

5.12 将 $0.20\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCOOH}$ ($K_a^\circ=1.8 \times 10^{-4}$) 溶液和 $0.40\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HOCN}$ ($K_a^\circ=3.3 \times 10^{-4}$) 溶液等体积混合, 求混合溶液的 pH。

5.13 已知 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液的 $\text{pH}=5.11$, 试求的电离常数 K_a° 。

5.14 在 291K、101kPa 时, 硫化氢在水中的溶解度是 2.61 体积/1 体积水。

(1) 求饱和 H_2S 水溶液的物质的量浓度;

(2) 求饱和 H_2S 水溶液中 H^+ 、 HS^- 、 S^{2-} 的浓度和 pH;

(3) 当用盐酸将饱和 H_2S 水溶液的pH调至 2.00 时, 溶液中 HS^- 和 S^{2-} 的浓度又为多少?

已知 291K时, 氢硫酸的电离常数为 $K_{a1}^\circ = 9.1 \times 10^{-8}$, $K_{a2}^\circ = 1.1 \times 10^{-12}$ 。

5.15 将 $10\text{gP}_2\text{O}_5$ 溶于热水生成磷酸, 再将溶液稀释至 1.00dm^3 , 求溶液中各组份的浓度。

已知 298K时, H_3PO_4 的电离常数为 $K_{a1}^\circ = 7.52 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^\circ = 6.23 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^\circ = 2.2 \times 10^{-13}$ 。

5.16 欲用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 配制 $\text{pH}=4.19$ 的缓冲溶液, 问需 $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液与 $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ 溶液的体积比。

已知 298K时, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电离常数为 $K_{a1}^\circ = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2}^\circ = 6.4 \times 10^{-5}$ 。

5.17 在人体血液中, $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 缓冲对的作用之一是从细胞组织中迅速除去由于激烈运动产生的乳酸(表示为 HL)。

(1) 求 $\text{HL} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{L}^-$ 的平衡常数 K° ;

(2) 若血液中 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{HCO}_3^-] = 2.7 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求血液的pH。

(3) 若运动时 1.0dm^3 血液中产生的乳酸为 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol}$, 则血液的pH变为多少?

已知 298K时, H_2CO_3 的电离常数为 $K_{a1}^\circ = 4.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\circ = 5.6 \times 10^{-11}$; 乳酸HL的电离常数为 $K_a^\circ = 1.4 \times 10^{-4}$ 。

5.18 1.0dm^3 $0.20 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸和 1.0dm^3 $0.40 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸钠溶液混合, 试计算

(1) 溶液的 pH;

(2) 向混合溶液中加入 10cm^3 $0.50 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液后的pH;

(3) 向混合溶液中加入 10cm^3 $0.50 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液后的pH;

(4) 混合溶液稀释 1 倍后溶液的 pH。

5.19 计算 298K 时, 下列溶液的 pH。

(1) 0.20mol dm^{-3} 氨水和 $0.20 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸等体积混合;

(2) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸和 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸钠溶液等体积混合;

(3) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 磷酸和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 磷酸钠溶液等体积混合;

(4) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 草酸和 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 草酸钾溶液等体积混合。

5.20 通过计算说明当两种溶液等体积混合时, 下列哪组溶液可以用作缓冲溶液?

(1) $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ — $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$;

(2) $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ — $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaAc}$;

(3) $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ — $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_2$;

(4) $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ — $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaNO}_2$;

(5) $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ — $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$;

5.21 在 20 cm^3 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ 溶液中加入 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液后, 溶液的pH变为 10.00。求加入 Na_2CO_3 溶液的体积。

已知 298K时, H_2CO_3 的电离常数为 $K_{a1}^\circ = 4.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2}^\circ = 5.6 \times 10^{-11}$ 。

5.22 百里酚蓝(设为 H_2In)是二元弱酸指示剂($K_{a1}^\circ = 2.24 \times 10^{-2}$, $K_{a2}^\circ = 6.31 \times 10^{-10}$),

其中 H_2In 显红色, HIn^- 显黄色, In^{2-} 显蓝色。问

(1) 百里酚蓝的 pH 变色范围为多少?

(2) 在 pH 分别为 1、4、12 的溶液中百里酚蓝各显什么颜色?

5.23 根据质子得失平衡, 推导 NaH_2PO_4 溶液pH值近似计算公式。

5.24 写出下列物质的共轭酸。

S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 HSO_4^- 、 NH_3 、 NH_2OH 、 N_2H_4 。

5.25 写出下列物质的共轭碱。

H_2S 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 H_2SO_4 、 NH_3 、 NH_2OH 、 HN_3 。

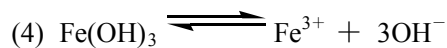
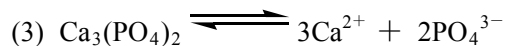
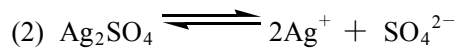
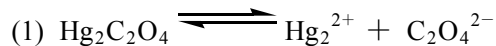
5.26 根据酸碱质子理论, 按由强到弱的顺序排列下列各碱。

NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 HCOO^- 、 HSO_4^- 、 Ac^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 ClO_4^- 。

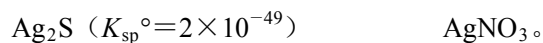
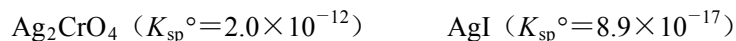
5.27 根据酸碱电子理论, 按由强到弱的顺序排列下列各酸。

Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 B^{3+} 、 Fe^{2+} 。

5.28 写出下列各溶解平衡的 K_{sp}° 表达式。



5.29 根据粗略估计，按 $[\text{Ag}^+]$ 逐渐增大的次序排列下列饱和溶液。



5.30 解释下列事实。

(1) AgCl 在纯水中的溶解度比在盐酸中的溶解度大；

(2) BaSO_4 在硝酸中的溶解度比在纯水中的溶解度大；

(3) Ag_3PO_4 在磷酸中的溶解度比在纯水中的大；

(4) PbS 在盐酸中的溶解度比在纯水中的大；

(5) Ag_2S 易溶于硝酸但难溶于硫酸；

(6) HgS 难溶于硝酸但易溶于王水；

5.31 回答下列两个问题：

(1) “沉淀完全”的含义是什么？沉淀完全是否意味着溶液中该离子的浓度为零？

(2) 两种离子完全分离的含义是什么？欲实现两种离子的完全分离通常采取的方法有哪些？

5.32 根据下列给定条件求溶度积常数。

(1) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 1dm^3 水中能溶解 0.10g ;

(2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 $\text{pH}=9.00$ 的溶液中的溶解度为 $1.6 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

5.33 向浓度为 $0.10 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 MnSO_4 溶液中逐滴加入 Na_2S 溶液，通过计算说明 MnS 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 何者先沉淀？

已知 $K_{\text{sp}}^\circ(\text{MnS})=2.0 \times 10^{-15}$, $K_{\text{sp}}^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_2)=4.0 \times 10^{-14}$ 。

5.34 试求 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 1.0dm^3 $1.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4Cl 溶液中的溶解度。

已知 $K_{\text{b}}^\circ(\text{NH}_3)=1.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}^\circ[\text{Mg}(\text{OH})_2]=1.8 \times 10^{-11}$ 。

5.35 向含有 Cd^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度均为 $0.020 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液中通入 H_2S 达饱和，欲使两种离子完全分离，则溶液的 pH 应控制在什么范围？

已知 $K_{\text{sp}}^\circ(\text{CdS})=8.0 \times 10^{-27}$, $K_{\text{sp}}^\circ(\text{FeS})=4.0 \times 10^{-19}$ ，常温常压下，饱和 H_2S 溶液的浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， H_2S 的电离常数为 $K_{\text{a1}}^\circ=1.3 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a2}}^\circ=7.1 \times 10^{-15}$ 。

5.36 某混合溶液中含有阳离子的浓度及其氢氧化物的溶度积如下表所示：

阳离子	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{3+}
浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.06	0.01	2×10^{-3}	2×10^{-5}
K_{sp}°	1.8×10^{-11}	1.3×10^{-6}	2.5×10^{-14}	4×10^{-38}

向混合溶液中加入 NaOH 溶液使溶液的体积增大 1 倍时，恰好使 50%的 Mg^{2+} 沉淀。

(1) 计算此时溶液的 pH ;

(2) 计算其他阳离子被沉淀的物质的量分数。

5.37 通过计算说明分别用 Na_2CO_3 溶液和 Na_2S 溶液处理 AgI 沉淀，能否实现沉淀的转化？

已知 $K_{\text{sp}}^\circ(\text{Ag}_2\text{CO}_3)=7.9 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}^\circ(\text{AgI})=8.9 \times 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}^\circ(\text{Ag}_2\text{S})=2 \times 10^{-49}$ 。

5.38 在 1dm^3 $0.10 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ZnSO_4 溶液中含有 0.010mol 的 Fe^{2+} 杂质，加入过氧化氢将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后，调节溶液 pH 使 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去，问如何控制溶液的 pH ?

已知 $K_{\text{sp}}^\circ[\text{Zn}(\text{OH})_2]=1.2 \times 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}^\circ[\text{Fe}(\text{OH})_3]=4 \times 10^{-38}$ 。

5.39 常温下，欲在 1dm^3 醋酸溶液中溶解 0.10 mol MnS ，则醋酸的初始浓度至少为多少 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ？

已知 $K_{\text{sp}}^\circ[\text{MnS}] = 2 \times 10^{-15}$ ， HAc 的电离常数 $K_{\text{a}}^\circ = 1.8 \times 10^{-5}$ ， H_2S 的电离常数为 $K_{\text{a1}}^\circ = 1.3 \times 10^{-7}$ ， $K_{\text{a2}}^\circ = 7.1 \times 10^{-15}$ 。

5.40 在 100cm^3 浓度为 $0.20\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 MnCl_2 溶液中，加入 100cm^3 含有 NH_4Cl 的氨水溶液 ($0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，若不使 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀，则氨水中 NH_4Cl 的含量是多少克？

习题解答

5.1 不同。

5.2 不同。

5.3 在 $1.0\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氯化钠水溶液中，氯离子与钠离子的活度均小于 $1.0\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

5.4 不一定。 K_{w} 随温度的改变而改变，在常温下它的值为 10^{-14} ，此时的中性溶液 pH 为 7.00

5.5 不。 $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ，而 $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/c(\text{H}_2\text{O})$ ； $c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000/18.00}{1} = 55.6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

5.6 (1) 变大。同离子效应

5.7 (2) 稍变大。加入的盐使得氢离子活度变小

(3) 变小。铵离子加入使得氨水的‘水解’平衡左移。

(4) 变小。盐效应

5.8 不同；不同；不同。

5.9 H_2SO_4 的一级电离是完全的，由第一步电离出的氢离子浓度为 $0.010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
该溶液的 $[\text{H}^+] = 0.0145\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

故由 $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 电离出的氢离子为 $0.0045\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_2^\circ = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{0.0045^2}{0.010 - 0.0045} = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$5.9 \quad [\text{H}^+] = 0.0063\% \times 0.10 = 6.3 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad \text{pH} = 5.20$$

$$K_a^\circ = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HCN}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.10 - [\text{H}^+]} = \frac{(6.3 \times 10^{-6})^2}{0.10 - 6.3 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^{-10}$$

$$5.10 \quad (1) \quad K_{a1}^\circ > K_{a2}^\circ > K_{a3}^\circ$$

$$(2) \quad \sqrt{K_{a1}^\circ [\text{H}_3\text{A}]} > 40 K_{a2}^\circ$$

(3) 不能成立。等式成立的条件为 $[\text{H}^+] = [\text{HA}^{2-}]$ ，这个条件在 H_3A 不被中和的情况下是不能实现的。

$$(4) \quad \text{总的电离平衡式为: } \text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{A}^{3-}$$

$$K_a^\circ = \frac{\left(\frac{c(\text{H}^+)}{c^\circ} \right)^3 \cdot \frac{c(\text{A}^{3-})}{c^\circ}}{\frac{c(\text{H}_3\text{A})}{c^\circ}}$$

$$5.11 \quad K_a c > 20 K_w, \quad c/K_a > 400$$

$$\text{故可得 } [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1.66 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.29 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{可得此溶液中所有物质总的质量摩尔浓度为: } \frac{0.10 + 0.00129}{1} = 0.10129 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{则 } \Delta T_f = K_f \cdot m = 1.86 \times 0.10129 = 0.188 (\text{K})$$

$$5.12 \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} c_1 + K_{a2} c_2} = \sqrt{1.8 \times 10^{-4} \times 0.10 + 0.20 \times 3.3 \times 10^{-4}} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.04$$

$$5.13 \quad \text{假设 } K_a c > 20 K_w \quad c/K_a > 500 \quad \text{则}$$

$$\text{由 } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a c} \quad \text{得} \quad K_a = \frac{(10^{-5.11})^2}{0.1} = 6.03 \times 10^{-10}$$

$$\text{结果证明假设成立, 故 } K_a = 6.03 \times 10^{-10}$$

$$5.14 \quad (1) \quad 2.61 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{S} \text{ 的物质的量为 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{101 \times 10^3 \times 2.61 \times 10^{-3}}{8.314 \times 291} = 0.10 \text{ mol}$$

$$\text{则有 } c = \frac{0.109 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(2) \quad \text{设 } [\text{H}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{HS}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{x^2}{0.10} = 9.1 \times 10^{-8} \quad \text{得} \quad x = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{即} [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 4.02$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{9.1 \times 10^{-8} \times 7.1 \times 10^{-12} \times 0.10}{(9.53 \times 10^{-5})^2} = 1.10 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(3) \quad K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8} = \frac{0.010 \times [\text{HS}^-]}{0.10} \quad \text{得} [\text{HS}^-] = 9.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{同理可得} [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{9.1 \times 10^{-8} \times 7.1 \times 10^{-12} \times 0.10}{(10^{-2})^2} = 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$5.15 \quad c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{2 \times 10}{142.0} \times \frac{1}{1.00} = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

磷酸二级、三级电离相对一级可以忽略不计

由于 $K_{a1}c > 20K_w$ $c/K_{a1} < 500$ 故有方程

$$[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] - K_{a1}c = 0$$

$$\text{解得} [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.029 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 1.54$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^2} = 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3} = 4.7 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

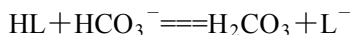
$$5.16 \quad \text{pH} = \text{p}K_{a2} \quad \text{即有} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad \text{由于二溶液浓度相等}$$

$$\text{故有} \quad \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{1}{1+0.5} = \frac{2}{3}$$

$$5.17 \quad (1) \quad K^\circ = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{L}^-]}{[\text{HL}][\text{HCO}_3^-]} = \frac{\frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]}}{\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}} = \frac{K_a^\circ(\text{HL})}{K_a^\circ(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.3 \times 10^{-7}} = 3.3 \times 10^2$$

$$(2) \quad \text{pH} = \text{p}K_{a1} - \lg \frac{1.4 \times 10^{-4}}{2.7 \times 10^{-2}} = 6.37 - (-1.29) = 7.66$$

(3) 由于乳酸酸性比碳酸强得多, 可近似认为



$$\text{则} [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.4 \times 10^{-3} + 5.0 \times 10^{-3} = 6.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.7 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-3} = 2.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH}=6.37-\lg \frac{6.4 \times 10^{-3}}{2.2 \times 10^{-2}}=6.92$$

$$5.18 \quad (1) \quad [\text{HAc}]=\frac{0.20 \times 1.0}{2.0}=0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{Ac}^{-}]=\frac{(0.40-0.20) \times 1.0}{2.0}=0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{则 } \text{pH}=\text{p}K_{\text{a}}-\lg \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^{-}]}=4.74$$

(2) 加入NaOH后

$$[\text{HAc}]=\frac{(0.1 \times 2.0-0.01 \times 0.50)}{2.01}=0.097 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Ac}^{-}]=\frac{0.1 \times 2.0+0.01 \times 0.50}{2.01}=0.102 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH}=4.74-\lg(0.097/0.102)=4.76$$

(3) 加入HCl后

$$[\text{HAc}]=\frac{(0.1 \times 2.0+0.01 \times 0.50)}{2.01}=0.102 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Ac}^{-}]=\frac{0.1 \times 2.0-0.01 \times 0.50}{2.01}=0.097 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH}=4.74+\lg(0.097/0.102)=4.72$$

(4) 由于 $[\text{HAc}]=[\text{Ac}^{-}]$ 故稀释对其pH无影响, $\text{pH}=4.74$

5.19 (1) 盐酸与氨水 1:1 生成 $0.10 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$

$$K_{\text{ac}} > 20K_{\text{w}} \quad c/K_{\text{a}} > 500 \quad \text{故有 } [\text{H}^{+}] = \sqrt{K_{\text{a}}c} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(9.24+1)=5.12$$

(2) 发生 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_4$

$$[\text{HSO}_4^{-}] = \frac{0.20 \times 2}{2} = 0.20 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0.40-0.20}{2} = 0.10 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{由于 } c/K_{\text{a}} < 500 \quad \text{则 } K_{\text{a}2}^{\circ} = 0.010 = \frac{[\text{H}^{+}](0.10 + [\text{H}^{+}])}{0.20 - [\text{H}^{+}]}$$

$$\text{得 } [\text{H}^{+}] = 0.016 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 1.80$$

(3) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

$$\text{则 } [\text{H}_2\text{PO}_4^{-}] = [\text{HPO}_4^{2-}] \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{a}2} = 7.20$$

(4) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{KHC}_2\text{O}_4$

$$[\text{H}^{+}] = \sqrt{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{a}2}) = \frac{1}{2} \times (1.22 + 4.19) = 2.71$$

5.20 (1) 反应产物为 Na_2SO_4 , 故不能构成缓冲溶液

$$(2) [\text{NaAc}] = \frac{0.200 - 0.100}{2} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{HAc}] = \frac{0.100}{2} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此溶液为缓冲溶液

$$(3) \quad [\text{NaNO}_2] = \frac{0.200 - 0.100}{2} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{HNO}_2] = \frac{0.100}{2} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{0.100}{2} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此溶液为缓冲溶液

$$(4) [\text{HNO}_2] = \frac{0.100}{2} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{HCl}] = \frac{0.200 - 0.100}{2} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此溶液不是缓冲溶液

$$(5) [\text{NH}_3] = \frac{0.20}{2} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

不是缓冲溶液

$$5.21 \text{ 由 } \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{Acid}}}{c_{\text{Salt}}} \text{ 得 } 10.00 = 10.25 - \lg \frac{20 \times 0.30}{V \times 0.20} \quad V = 16.9 (\text{cm}^3)$$

$$5.22 \text{ H}_2\text{In} - \text{HIn}^- - \text{In}^{2-}$$

$$(1) \text{ 变色范围为: } \text{p}K_{a1} \pm 1 \quad 1.65 \pm 1 \quad ; \quad \text{p}K_{a2} \pm 1 \quad 9.20 \pm 1$$

$$(2) \text{ pH}=1: \text{ 红; pH}=1: \text{ 黄; pH}=1: \text{ 蓝。}$$

$$5.23 \text{ 质子平衡式为: } [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}^+] = [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

我们知道 NaH_2PO_4 溶液呈现酸性且 K_{a3} 很小, 故 $2[\text{PO}_4^{3-}]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 可忽略
因此上述质子式可化为: $[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}^+] = [\text{HPO}_4^{2-}]$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{K_{a1}} + [\text{H}^+] = \frac{K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]} \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = c$$

$$\text{则 } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c}{1 + \frac{c}{K_{a1}}}} = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}c}{K_{a1} + c}}$$

$$\text{若 } c > 20K_{a1} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad ; \quad \text{若 } c < 20K_{a1} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2}c}$$

$$5.24 \text{ 依次为: } \text{HS}^-, \text{HSO}_4^-, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NH}_4^+, \text{NH}_3\text{OH}^+, \text{N}_2\text{H}_5^+.$$

$$5.25 \text{ 依次为: } \text{HS}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{HSO}_4^-, \text{NH}_2^-, \text{NH}_2\text{O}^-, \text{N}_3^-.$$

$$5.26 \text{ 下列碱由强到弱的顺序: } \text{S}^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Ac}^- > \text{HCOO}^- > \text{NO}_2^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HSO}_4^- > \text{ClO}_4^-$$

$$5.27 \text{ !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!}$$

5.28 (1) $K_{sp}^{\circ}=[\text{Hg}_2^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$

(2) $K_{sp}^{\circ}=[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]$

(3) $K_{sp}^{\circ}=[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$

(4) $K_{sp}^{\circ}=[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

(5) $K_{sp}^{\circ}=[\text{Ca}^{2+}][\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]$



5.30 (1) 同离子效应 (2) 盐效应 (3) 生成可溶的 AgH_2PO_4

(4) 由于盐酸的存在使得 $\text{S}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HS}^-$ $\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ 向右移动, 从而使 PbS 的溶解度变大

(5) HNO_3 与 H_2SO_4 均具有酸性, 可使 (4) 中的两个平衡式右移, 对 Ag_2S 而言, 它的 K_{sp}° 很小, 单一的酸效应对其溶解度影响不明显, 而 HNO_3 同时具有氧化性, 可将 S^{2-} 氧化到 H_2SO_4 , 使得 $\text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$ 平衡向右移动

(6) 王水除具有 HNO_3 溶解平衡的影响 (见 (5)) 之外, Hg^{2+} 可与 Cl^- 形成稳定的 $[\text{HgCl}]_4^{2-}$ 配离子,

5.31 (1) 当某离子的浓度低于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 认为该离子已沉淀完全; 因此沉淀完全并不意味着离子浓度为 0

(2) 如果一种离子已经沉淀完全, 而另一种离子还未沉淀, 称两种离子完全分离。实现离子完全分离的方法主要有:

①利用沉淀溶解平衡: 控制条件, 加入适当的沉淀剂对离子进行分级沉淀

②利用电化学平衡: 控制条件, 进行电解分离

③利用萃取

④利用离子交换

5.32 (1) $c = \frac{0.10}{180 \times 1.0} = 5.56 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 则 $K_{sp}^{\circ} = (5.56 \times 10^{-4})^2 = 3.08 \times 10^{-7}$

(2) $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{Ni}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$K_{sp} = 1.6 \times 10^{-6} \times (10^{-5})^2 = 1.6 \times 10^{-16}$

5.33 设 MnS 先沉淀出来

则此时 $[\text{S}^{2-}] = \frac{2.0 \times 10^{-15}}{0.10} = 2.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^- \quad K_h^{\circ} = \frac{K_w^{\circ}}{K_{a2}^{\circ}} = \frac{10^{-14}}{7.1 \times 10^{-15}} = 1.41$$

$([\text{OH}^-] - 10^{-7})[\text{OH}^-] = 1.40 \times 2.0 \times 10^{-14}$

$[\text{OH}^-] = 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$Q = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-] = 0.10 \times (1.26 \times 10^{-7})^2 = 1.58 \times 10^{-15} < K_{sp}^{\circ}(\text{Mn}(\text{OH})_2)$

故假设不成立, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 先析出。

5.34 设溶解度为 $s \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则 $[\text{Mg}^{2+}] = s \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{s}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \frac{1}{2} \lg \frac{1.8 \times 10^{-11}}{s} = 8.63 - \frac{1}{2} s \quad \text{--- (a)}$$

若溶液呈酸性

$$\text{pH} = 9.26 - \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 9.26 - \lg \frac{1-2s}{2s} \quad \text{--- (b)}$$

由 (a) 与 (b) 式 得 $s = 0.178 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

5.35 $K = K_{a1} K_{a2} = 9.23 \times 10^{-22}$

$$\text{Cd}^{2+} \text{完全沉淀时 } [\text{S}^{2-}] = \frac{8.0 \times 10^{-27}}{10^{-5}} = 8.0 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{9.23 \times 10^{-22} \times 0.10}{8.0 \times 10^{-22}}} = 0.340 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 0.47$$

$$\text{FeS沉淀时 } [\text{S}^{2-}] = \frac{4.0 \times 10^{-19}}{0.020} = 2.0 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{9.23 \times 10^{-22} \times 0.10}{2 \times 10^{-17}}} = 2.15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 2.67$$

故pH的选择范围为: $0.47 < \text{pH} < 2.67$

5.36 (1) $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{0.06 \times 50\%}{2} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-11}}{0.015}} = 3.46 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 4.46 = 9.54$$

(2) 由 $[\text{OH}^-] = 3.46 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{对Ca(OH)}_2 \quad Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \frac{0.01}{2} \times (3.46 \times 10^{-5})^2 = 6.0 \times 10^{-12} < 1.3 \times 10^{-6} \quad \text{此时尚未有}$$

Ca(OH)_2 沉淀

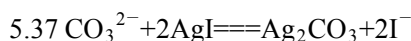
$$\text{对Cd(OH)}_2 \quad Q = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} \times (3.46 \times 10^{-5})^2 = 1.2 \times 10^{-12} < 2.5 \times 10^{-14}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{2.5 \times 10^{-14}}{(3.46 \times 10^{-5})^2} = 2.09 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

被沉淀的物质的量分数为 $1 - \frac{2.09 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2}} = 0.98$

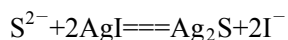
同理可得 $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{4 \times 10^{-38}}{(3.46 \times 10^{-5})^3} = 9.66 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

被沉淀的物质的量分数为 $1 - \frac{9.66 \times 10^{-25}}{2 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2}} = 1$



$$K_1 = \frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{(K_{sp}^\circ(\text{AgI}))^2}{K_{sp}^\circ(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = \frac{(8.9 \times 10^{-17})^2}{7.9 \times 10^{-12}} = 1.00 \times 10^{-21}$$

从平衡常数可以看出只能有微量的AgI转化为Ag₂CO₃



$$K_2 = \frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{(K_{sp}^\circ(\text{AgI}))^2}{K_{sp}^\circ(\text{Ag}_2\text{S})} = \frac{(8.9 \times 10^{-17})^2}{2 \times 10^{-49}} = 3.96 \times 10^{16}$$

从平衡常数可以看出AgI可以转化为Ag₂S

5.38 Zn(OH)₂沉淀时, $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-17}}{0.10}} = 1.09 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pH=6.04

当Fe³⁺完全沉淀时, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{10^{-5}}} = 1.59 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH}=3.20$$

pH应控制在: 3.20 < pH < 6.04

5.39 $[\text{Mn}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 则 $[\text{S}^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-15}}{0.10} = 2 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$c(\text{S}^{2-}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

因HAc酸性比H₂S强得多, 设 $[\text{H}_2\text{S}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 则 $[\text{HS}^-] = (0.10 - x) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}}{2 \times 10^{-14}}} x = \frac{1.3 \times 10^{-7} x}{0.10 - x} \quad \text{得 } x = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{则}[\text{HAc}] \geq 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$5.40 \text{ 加入溶液后} [\text{Mn}^{2+}] = \frac{0.20}{2} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{2 \times 10^{-15}}{0.10}} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} \leq 7.15$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)} = 9.26 - \lg \frac{n(\text{NH}_4^+)}{n(\text{NH}_3)} = 7.15$$

$$\text{求得} \frac{n(\text{NH}_4^+)}{n(\text{NH}_3)} = 128.8$$

$$n(\text{NH}_4^+) = 128.8 \times 100 \times 10^{-3} \times 0.10 = 1.29 (\text{mol})$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1.29 \times 53.5 = 69.0 (\text{g})$$

第六章 氧化还原反应

习 题

6.1 什么是氧化数？它与化合价有何异同点？氧化数的实验依据是什么？

6.2 举例说明什么是歧化反应？

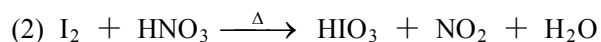
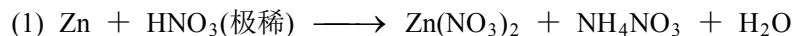
6.3 指出下列化合物中各元素的氧化数：

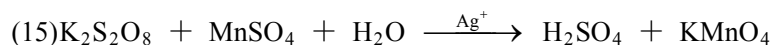
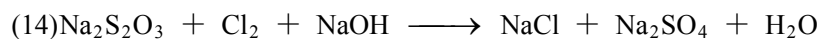
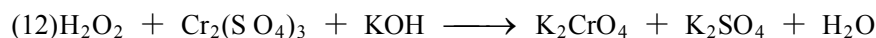
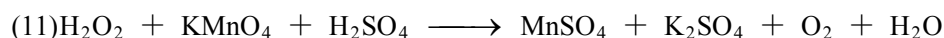
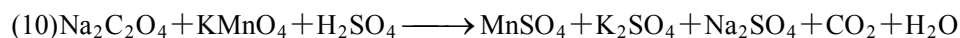
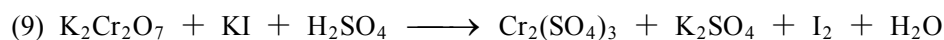
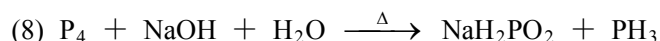
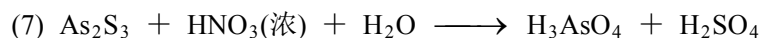
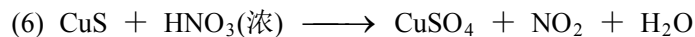
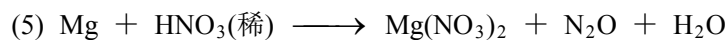
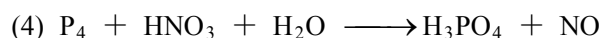
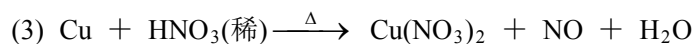


6.4 举例说明常见电极的类型和符号。

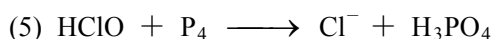
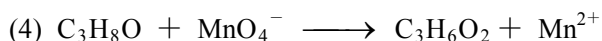
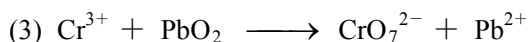
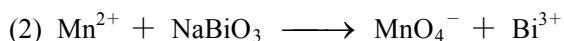
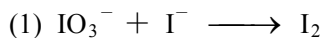
6.5 写出 5 种由不同类型电极组成的原电池的符号和对应的氧化还原反应方程式。

6.6 配平下列反应方程式

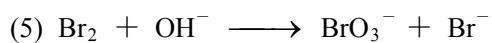
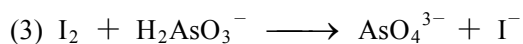
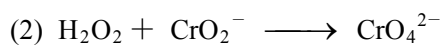
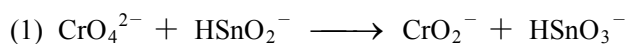




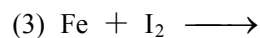
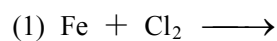
6.7 配平下列离子反应式(酸性介质):



6.8 配平下列离子反应式(碱性介质):

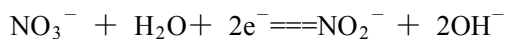


6.9 根据电极电势判断在水溶液中下列各反应的产物，并配平反应方程式。



6.10 已知电极电势的绝对值是无法测量的，人们只能通过定义某些参比电极的电极电势来测量被测电极的相对电极电势。若假设 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ 电极反应的标准电极电势为0，则 $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 、 $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 变为多少？

6.11 已知 $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应的标准电极电势为0.94V，水的离子积为 $K_w = 10^{-14}$ ， HNO_2 的电离常数为 $K_a^\circ = 5.1 \times 10^{-4}$ 。试求下列反应在298K时的标准电极电势。



6.12 已知盐酸、氢溴酸、氢碘酸都是强酸，通过计算说明，在 298K 标准状态下 Ag 能从哪种酸中置换出氢气？

已知 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.799 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}^\circ[\text{AgCl}] = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}^\circ[\text{AgBr}] = 5.0 \times 10^{-13}$,

$K_{\text{sp}}^\circ[\text{AgI}] = 8.9 \times 10^{-17}$ 。

6.13 某酸性溶液含有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子，欲选择一种氧化剂能将其中的 I^- 离子氧化而不氧化 Cl^- 离子和 Br^- 离子。试根据标准电极电势判断应选择 H_2O_2 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Fe^{3+} 中的哪一种？

6.14 已知 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0.34 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0.16 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}^\circ[\text{CuCl}] = 2.0 \times 10^{-6}$ 。通过计算判断反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}$ 在 298K、标准状态下能否自发进行，并计算反应的平衡常数 K° 和标准自由能变化 $\Delta_r G_m^\circ$ 。

6.15 通过计算说明，能否用已知浓度的草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)标定酸性溶液中 KMnO_4 的浓度？

6.16 为了测定 CuS 的溶度积常数，设计原电池如下：正极为铜片浸泡在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cu^{2+} 的溶液中，再通入 H_2S 气体使之达饱和；负极为标准锌电极。测得电池电动势为 0.67V。

已知 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0.34 \text{ V}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0.76 \text{ V}$, H_2S 的电离常数为 $K_{\text{a1}}^\circ = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a2}}^\circ = 7.1 \times 10^{-15}$ 。求 CuS 的溶度积常数。

6.17 298K 时，向 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Ag^+ 溶液中滴加过量的液态汞，充分反应后测得溶液中 Hg_2^{2+} 浓度为 $0.311 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，反应式为 $2\text{Ag}^+ + 2\text{Hg} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Hg}_2^{2+}$

(1) 已知 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.799 \text{ V}$ ，求 $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ$ ；

(2) 将反应剩余的 Ag^+ 和生成的 Ag 全部除去，再向溶液中加入 KCl 固体使 Hg_2^{2+} 生成 Hg_2Cl_2 沉淀，并使溶液中 Cl^- 浓度达到 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。将此溶液（正极）与标准氢电极（负极）组成原电池，测得电动势为 0.280V，试求 Hg_2Cl_2 的溶度积常数并写出该电池的符号；

(3) 若在(2)的溶液中加入过量KCl达饱和，再与标准氢电极组成原电池，测得电池的电动势为 0.241V，求饱和溶液中Cl⁻的浓度。

6.18 实验室一般用MnO₂与浓盐酸反应制备氯气，试计算 298K时反应进行所需盐酸的最低浓度。

已知 $E^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1.23 \text{ V}$ ， $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36 \text{ V}$ 。设Cl₂的分压为 100kPa。

6.19 已知 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.51 \text{ V}$

$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.23 \text{ V}$

求反应 $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准电极电势。

6.20 已知 $E^\circ_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+} = 1.25 \text{ V}$ ， $E^\circ_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}} = 0.72 \text{ V}$ 。设计下列三个标准电池：

(a) (－) Tl | Tl⁺ || Tl³⁺ | Tl (＋)

(b) (－) Tl | Tl⁺ || Tl³⁺, Tl⁺ | Pt (＋)

(c) (－) Tl | Tl³⁺ || Tl³⁺, Tl⁺ | Pt (＋)

(1) 写出每一个电池对应的电池反应式；

(2) 计算每个电池的标准电动势 E° 和标准自由能变化 $\Delta_r G_m^\circ$ 。

6.21 根据溴的元素电势图说明，将Cl₂通入到 1 mol · dm⁻³的KBr溶液中，在标准酸溶液中Br⁻的氧化产物是什么？在标准碱溶液中Br⁻的氧化产物是什么？

$E_A^\circ(\text{V})$: BrO₄⁻ 1.76 BrO₃⁻ 1.49 HBrO 1.59 Br₂ 1.07 Br⁻

$E_B^\circ(\text{V})$: BrO₄⁻ 0.93 BrO₃⁻ 0.54 BrO⁻ 0.45 Br₂ 1.07 Br⁻

6.22 MnO₂可以催化分解H₂O₂，试从相应的电极电势加以说明。

已知: $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.23 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1.77 \text{ V}$

$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 \quad E^\circ = 0.68 \text{ V}$

6.23 工业上可以用电解硫酸或氢氧化钠溶液的方法制备氢气。试计算 298K、标准状态下

两种电解反应的理论分解电压。



6.24 在下列四种条件下电解 CuSO_4 溶液, 写出阴极和阳极上发生的电极反应, 并指出溶液组成如何变化。

- (1) 阴极、阳极均为铜电极;
- (2) 阴极为铜电极, 阳极为铂电极;
- (3) 阴极为铂电极, 阳极为铜电极;
- (4) 阴极、阳极均为铂电极。

习题解答

6.1 氧化数是化合物中某元素所带的形式电荷的数值。

化合价是表示元素能够化合或转换一价基团的数目。

在离子化合物中二者数值上可能相同, 但在共价化合物中往往相差很大。

实验依据: :::::

6.2 在 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCl}$ 中: Cl_2 既是反应的氧化剂, 又是还原剂, 这种氧化—还原反应叫做歧化反应。

6.3

Fe_3O_4	Fe	$+\frac{8}{3}$	O	-2		
PbO_2	Pb	+4	O	-2		
Na_2O_2	Na	+1	O	-1		
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na	+1	S	+2	O	-2
NCl_3	N	+3	Cl	-1		
NaH	Na	+1	H	-1		
KO_2	K	+1	O	$-\frac{1}{2}$		

KO ₃	K	+1	O	$-\frac{1}{3}$		
N ₂ O ₄	N	+4	O	-2		

6.4 共有四种常见电极：

(a)金属—金属离子电极

金属置于含有同一金属离子的盐溶液中所构成的电极。

电极符号为 $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}$

(b)气体—离子电极

这类电极的构成需要一个固体导电体，该导电固体对所接触的气体和溶液都不起作用，但它能催化气体电极反应的进行

电极符号为 $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+$

(c)金属—金属难溶盐或氧化物—阴离子电极

表面涂有该金属的难溶盐（或氧化物）的金属浸入与该盐具有相同阴离子的溶液即构成此类电极

电极符号为 $\text{Ag}-\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-$

(d)“氧化还原”电极

将惰性导电材料（铂或石墨）放于含有同一元素不同氧化数的两种离子的溶液中即构成此类电极

电极符号为 $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

6.5 (1) $(-)\text{Pt}|\text{H}_2(p\text{ atm})||\text{Cu}^{2+}(a\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Cu}(+)$

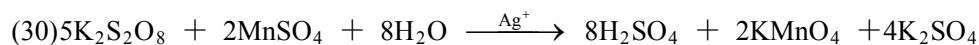
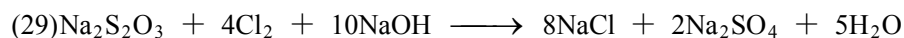
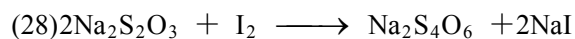
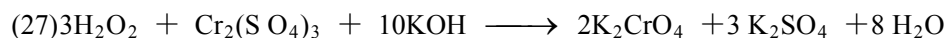
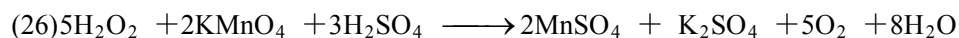
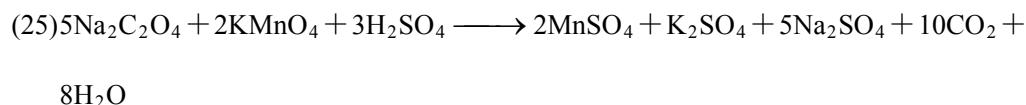
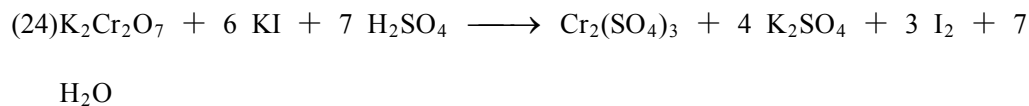
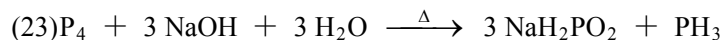
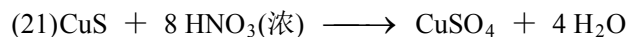
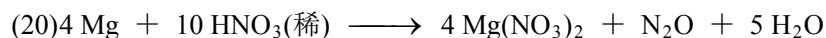
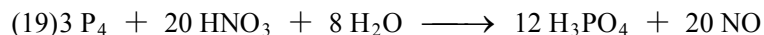
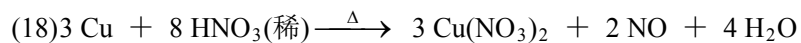
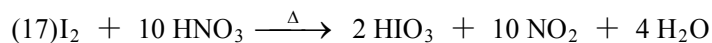
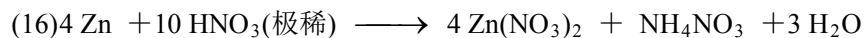
(2) $(-)\text{Pt}|\text{H}_2(p)||\text{Cl}^-(a\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{AgCl-Ag}(+)$

(3) $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{Cl}^-(a\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{AgCl-Ag}(+)$

(4) $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{Fe}^{3+}(a\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{2+}(b\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Pt}(+)$

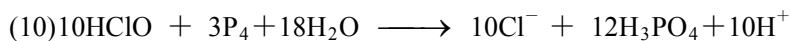
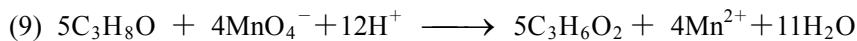
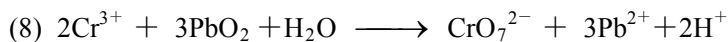
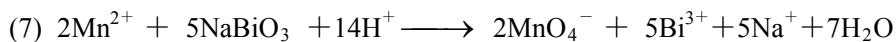
(5) $(-)\text{Pt}|\text{H}_2(p)||\text{Fe}^{3+}(a\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{2+}(b\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Pt}(+)$

6.6

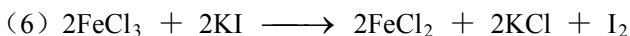
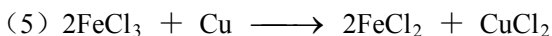
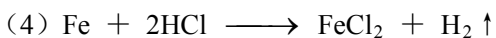
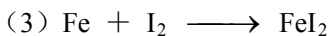
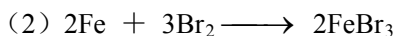
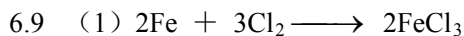
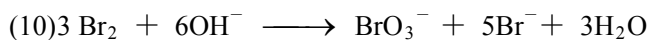
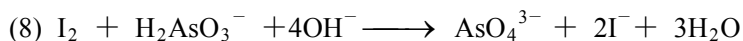
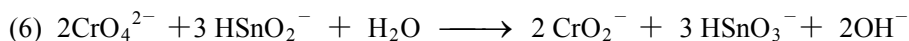


6.7





6.8



6.10 查得甘汞电极电势为+0.2676V

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34 - 0.2676 = 0.072\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.7628 - 0.2676 = -1.030\text{V}$$

$$\begin{aligned}
6.11 \quad \varphi_2^\circ &= \varphi_1^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{HNO}_2]} = 0.94 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^3 K_a}{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]} \\
&= 0.94 + \frac{0.059}{2} \lg \left(\frac{K_a}{[\text{NO}_2^-]} \left(\frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \right)^2 \right) \\
&= 0.94 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2 [\text{NO}_2^-]} + \frac{0.059}{2} \lg (K_a K_w^2)
\end{aligned}$$

φ_2° 要求 $[\text{NO}_2^-] = [\text{OH}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{则 } \varphi_2^\circ = 0.94 + \frac{0.059}{2} \lg (K_a K_w^2) = 0.94 + \frac{0.059}{2} \lg (5.1 \times 10^{-4} \times (10^{-14})^2) = 0.02(\text{V})$$

$$6.12 \quad \varphi^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = 0.799 + 0.059 \lg (1.8 \times 10^{-10}) = 0.224(\text{V}) > 0$$

$$\varphi^\circ_{(\text{AgBr}/\text{Ag})} = 0.799 + 0.059 \lg (5.0 \times 10^{-13}) = 0.073(\text{V}) > 0$$

$$\varphi^\circ_{(\text{AgI}/\text{Ag})} = 0.799 + 0.059 \lg (8.9 \times 10^{-17}) = -0.148(\text{V}) < 0$$

Ag 在 HI 中可以置换氢气

6.13 查得

$$\varphi^\circ_{(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1.776\text{V} \quad \varphi^\circ_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})} = 1.33\text{V} \quad \varphi^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0.771\text{V}$$

而 $\varphi^\circ_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} = 1.087\text{V}$ $\varphi^\circ_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = 0.535\text{V}$ $\varphi^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$ 介于二者之间, 故 Fe^{3+} 为合适的选择性氧化剂

$$6.14 \quad E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 2E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 2 \times 0.337 - 0.153 = 0.521 (\text{V})$$

对于反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}(\text{s})$

$$\begin{aligned}
E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}} &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{1}{K_{\text{sp}}(\text{CuCl})} \\
&= 0.153 - 0.059 \lg (1.2 \times 10^{-6}) = 0.502 (\text{V})
\end{aligned}$$

$$E_{\text{CuCl/Cu}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}}^{\circ} + 0.059 \lg [\text{Cu}^{+}] = E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}}^{\circ} + 0.059 \lg K_{\text{sp}}^{\circ} (\text{CuCl})$$

$$= 0.521 + 0.059 \lg (1.2 \times 10^{-6}) = 0.172 \text{ (V)}$$

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}}^{\circ} - E_{\text{CuCl/Cu}}^{\circ} = 0.502 - 0.172 = 0.33 \text{ (V)} > 0$$

反应向正反应方向进行

$$\Delta_r G_{\text{m}}^{\circ} = -zFE^{\circ} = -96500 \times 0.33 = -31845 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{由 } \lg K^{\circ} = \frac{zE^{\circ}}{0.059} = \frac{1 \times 0.33}{0.059} \text{ 得 } K^{\circ} = 3.9 \times 10^5$$

6.15

6.16 设生成CuS沉淀后, 正极溶液中 Cu^{2+} 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

所组成电池为: $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{Cu}^{2+} (x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})|\text{Cu} (+)$

电池反应为: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

$$\text{由 } E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \text{ 得方程: } 0.670 = [0.337 - (-0.763)] - \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{x}$$

$$\text{得 } x = 2.63 \times 10^{-15} \quad [\text{Cu}^{2+}] = 2.63 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

6.17 (1) $2\text{Ag}^{+} + 2\text{Hg} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Hg}_2^{2+}$

$$\text{平衡时: } 1 - 2 \times 0.311 = 0.378 \quad 0.311$$

$$\text{平衡常数 } K^{\circ} = \frac{0.311}{0.378^2} = 2.18$$

$$E^{\circ} = \frac{0.059}{2} \lg K^{\circ} = 0.10 \text{ (V)}$$

$$\text{由 } E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg})$$

$$\text{得 } E^{\circ}(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0.799 - 0.10 = 0.789 \text{ (V)}$$

(2) 电池符号: $(-)\text{Pt} | \text{H}_2 (1.013 \times 10^5) \text{ Pa} | \text{H}^{+} (1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || \text{Cl}^{-} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$

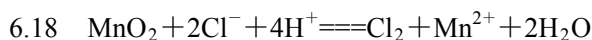
(+)

$$\frac{0.059}{2} \lg[\text{Hg}_2^{2+}] = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{sp}^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$0.280 = 0.789 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{sp}^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{1^2} \quad \text{得} \quad K_{sp}^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 5.6 \times 10^{-18}$$

$$(3) \text{ 由 } E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Hg}_2^{2+}] = E^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{K_{sp}^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$0.241 = 0.789 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{5.6 \times 10^{-18}}{[\text{Cl}^-]^2} \quad [\text{Cl}^-] = 4.78 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



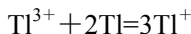
常温下

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\circ - \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^4} = \varphi^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} - \varphi^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^4} \\ &= 1.23 - 1.36 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{x^6} \geq 0 \end{aligned}$$

解得 $x = 5.42 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。所以常温下，只有当盐酸浓度大于 $5.42 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时， MnO_2 才有可能将 Cl^- 氧化成 Cl_2 。实际上盐酸浓度常在 $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 左右，并加热以提高反应速率。

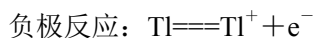
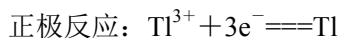
$$6.19 \quad E^\circ = \frac{1.51 \times 5 - 1.23 \times 2}{3} = 1.70(\text{V})$$

6.20 (1) 三个电池的电池反应完全相同：



(2) 三个电池的电极反应不同，则电池的电动势不同。

(a) 电池，电子转移数为 3

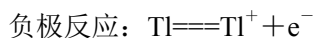
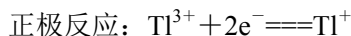


$$E_a^\circ = E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}) - E^\circ(\text{Tl}^+/\text{Tl})$$

$$\text{因 } E^\circ(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = 3 E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}) - 2 E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = 3 \times 0.72 - 2 \times 1.25 = -0.34(\text{V})$$

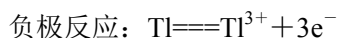
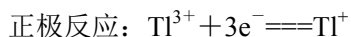
$$\text{有 } E_a^\circ = 0.72 - (-0.34) = 1.06(\text{V})$$

(b) 电池，电子转移数为 2



$$E_b^\circ = E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) - E^\circ(\text{Tl}^+/\text{Tl}) = 1.25 - (-0.34) = 1.59(\text{V})$$

(c) 电池，电子转移数为 6



$$E_c^\circ = E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) - E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}) = 1.25 - 0.72 = 0.53(\text{V})$$

$$\text{三电池反应的 } \Delta_r G_m^\circ \text{ 相同: } \Delta_r G_m^\circ = -306.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.21 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$ 不受溶液 pH 影响，溴的元素电势图为：

$$E_A^\circ(\text{V}): \text{BrO}_4^- \xrightarrow{1.76} \text{BrO}_3^- \xrightarrow{1.49} \text{HBrO} \xrightarrow{1.59} \text{Br}_2 \xrightarrow{1.07} \text{Br}^-$$

$$E_B^\circ(\text{V}): \text{BrO}_4^- \xrightarrow{0.93} \text{BrO}_3^- \xrightarrow{0.54} \text{BrO}^- \xrightarrow{0.45} \text{Br}_2 \xrightarrow{1.07} \text{Br}^-$$

由此求得 Br^- 与其氧化产物组成电对的标准电极电势分别为：

$$\text{酸性介质中: } E^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-) = 1.52\text{V}$$

$$E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1.44\text{V}$$

$$E^\circ(\text{HBrO}/\text{Br}^-) = 1.33\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07\text{V}$$

$$\text{碱性介质中: } E^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-) = 0.69\text{V}$$

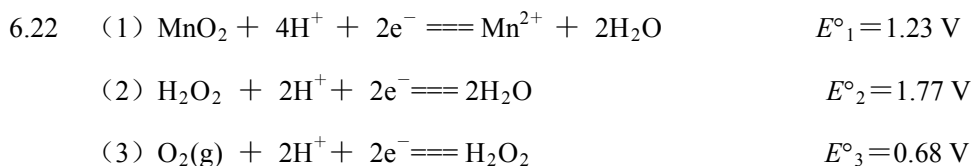
$$E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 0.61\text{V}$$

$$E^\circ(\text{BrO}^-/\text{Br}^-) = 0.76\text{V}$$

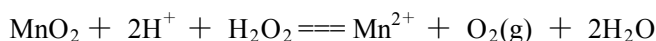
$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07\text{V}$$

从上列数据看：在酸性介质中，标准状况下， Cl_2 可将 Br^- 氧化成 Br_2 和 HBrO 。但 HBrO

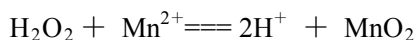
在酸性介质中可发生歧化反应生成 BrO_3^- 和 Br_2 ，而 BrO_3^- 又可氧化 Cl^- 生成 Br_2 ，所以最后只有一个氧化产物 Br_2 。在碱性介质中，标准状况下， Cl_2 可将最终氧化成 BrO_4^- 。



$E^\circ_1 > E^\circ_3$ 因此首先发生反应：



由于 $E^\circ_2 > E^\circ_1$ 因此上述反应生成的 Mn^{2+} 不会稳定存在于 H_2O_2 酸性溶液中，发生反应：



总反应为： $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$

在反应前后 MnO_2 未发生变化，起催化剂作用。

6.23 (1) 在 H_2SO_4 溶液中

正极反应： $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$

负极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$\varphi_+^\circ = 1.23 + 0.059 \lg[\text{OH}^-] = 1.23 + 0.059 \lg \frac{[\text{H}^+]}{K_w} = 1.23 + 0.059 \times 14 = 2.06 \text{ V}$$

$$\varphi_-^\circ = 0$$

理论分解电压为：2.06V

(2) 在 NaOH 溶液中

正极反应： $4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$

负极反应： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$

$$\varphi_+^\circ = 1.23 \text{ V}$$

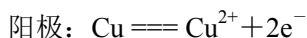
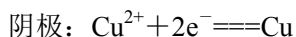
$$\varphi_{-}^{\circ} = 0 + 0.059 \lg \frac{[\text{OH}^{-}]}{K_w} = -0.826 \text{ V}$$

理论分解电压为：1.23 - (-0.826) = 2.06 (V)

6.24 CuSO_4 水溶液，因 Cu^{2+} 的部分水解而显弱酸性，有关的电极反应及电极电势为：

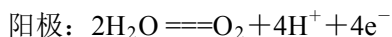
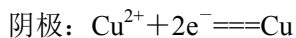


(1) 两电极都是铜电极，电极反应为：



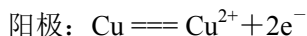
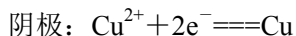
溶液组成保持不变。

(2) 阴极为铜电极，阳极为铂电极，电极反应为：



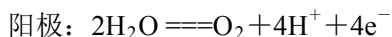
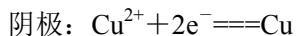
溶液中 Cu^{2+} 逐渐减少， H^{+} 逐渐增多

(3) 阴极为铂电极，阳极为铜电极，电极反应为：



溶液组成保持不变。

(4) 阴极、阳极均为铂电极，电极反应为：



溶液中 Cu^{2+} 逐渐减少， H^{+} 逐渐增多

第七章 原子结构

习 题

- 7.1 简要说明卢瑟福 (Rutherford) 原子模型。
- 7.2 玻尔 (Bohr) 氢原子模型的理论基础是什么？简要说明玻尔理论的基本论点。
- 7.3 简要说明玻尔理论的成功之处和不足。
- 7.4 光和电子都具有波粒二象性，其实验基础是什么？
- 7.5 微观粒子具有哪些运动特性？
- 7.6 简要说明波函数、原子轨道、电子云和几率密度的意义、联系和区别。
- 7.7 常用的电子云图象有哪几种？其物理意义分别是什么？
- 7.8 原子的量子力学模型中的原子轨道与玻尔模型中的原子轨道有和区别？
- 7.9 在原子的量子力学模型中，电子的运动状态要用几个量子数来描述？简要说明各量子数的物理含义、取值范围和相互间的关系。
- 7.10 判断下列说法正确与否。简要说明原因。
- (1) s 电子轨道是绕核运转的一个圆圈，而 p 电子是走“8”字形。
 - (2) 电子云图中黑点越密表示此处电子越多。
 - (3) $n=4$ 时，表示有 4s、4p、4d 和 4f 四条轨道。
 - (4) 只有基态氢原子中，原子轨道的能量才由主量子数 n 单独决定。
 - (5) 氢原子的有效核电荷数与核电荷数相等。
- 7.11 根据 Bohr 理论计算第六个 Bohr 轨道的半径 (nm) 和对应的能量 (eV)。
- 7.12 当氢原子的电子从第二能级跃迁至第一能级时发射出光子的波长是 121.3nm；当电子从第三能级跃迁至第二能级时，发射出光子的波长是 656.3nm。问哪一种光子的能量大？
- 7.13 写出 $n=4$ 的电子层中各电子的量子数组合和对应波函数的符号，指出各亚层中的轨

道数和最多能容纳的电子数。

7.14 试判断满足下列条件的元素有哪些？写出它们的电子排布式、元素符号和中、英文名称。

- (1) 有 6 个量子数为 $n=3, l=2$ 的电子，有 2 个量子数为 $n=4, l=0$ 的电子；
- (2) 第五周期的稀有气体元素；
- (3) 第四周期的第六个过渡元素；
- (4) 电负性最大的元素；
- (5) 基态 4p 轨道半充满的元素；
- (6) 基态 4s 只有 1 个电子的元素。

7.15 硫原子的 3p 电子可用下面任意一套量子数描述：

- ① 3, 1, 0, $+1/2$;
- ② 3, 1, 0, $-1/2$;
- ③ 3, 1, 1, $+1/2$;
- ④ 3, 1, 1, $-1/2$;
- ⑤ 3, 1, -1 , $+1/2$;
- ⑥ 3, 1, -1 , $-1/2$ 。

若同时描述硫原子的 4 个 3p 电子，可以采用哪四套量子数？

7.16 由下列元素在周期表中的位置，给出相应的元素名称、元素符号及其价层电子构型。

- (1) 第五周期第 VIB 族；
- (2) 第六周期第 IB 族；
- (3) 第七周期第 IA 族；
- (4) 第五周期第 VIII 族；
- (5) 第六周期第 IB 族。

7.17 解释下列现象：

(1) Na 的第一电离能小于 Mg，而 Na 的第二电离能却远远大于 Mg；

(2) Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 为等电子体，且属于同一周期，但离子半径逐渐减小，分别为 98pm、74pm、57pm；

(3) 基态 Be 原子的第一、二、三、四级电离能分别为： $I_1 = 899$ ， $I_2 = 1757$ ， $I_3 = 1.484 \times 10^4$ ， $I_4 = 2.100 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，其数值逐渐增大并有突跃；

(4) 第 VA、VIA、VIIA 族第三周期元素的电子亲和能高于同族的第二周期元素。

7.18 19 号元素 K 和 29 号元素 Cu 是同一周期的元素，最外层中都只有一个 4s 电子，两者原子半径也相近，但两者的化学活泼性相差很大。试用相关的原子结构理论知识说明之。

7.19 A, B, C, D 四种元素。其中 A 属第五周期，与 D 可形成原子个数比为 1:1 或 1:2 的化合物。B 为第四周期 d 区元素，最高氧化数为 7。C 和 B 是同周期的元素，具有相同的最高氧化数。D 的电负性仅小于 F。给出 A、B、C、D 四种元素的元素符号，并按电负性由大到小的顺序排列之。

7.20 什么是镧系收缩？镧系收缩对元素性质有哪些影响？

7.21 A、B、C 三种元素的原子最后一个电子填充在同一能级组中，B 的核电荷比 A 多 11 个，C 的质子比 B 多 5 个；1mol 的 A 单质同水反应生成 1g H_2 ，同时转化为具有 Ar 原子电子层结构的离子。试判断 A、B、C 各为何种元素？写出 A、B 分别与 C 反应时生成物的化学式。

7.22 如果发现 117 号元素，请给出

(1) 与钾反应生成物的化学式；

(2) 与氢反应生成物的化学式；

(3) 最高氧化态氧化物的化学式；

(4) 该元素的单质是金属还是非金属；

(5) 最高氧化态含氧酸可能的化学式。

习题解答

7.1 卢瑟福模型的基本论点:

- (1) 原子由原子核和电子构成。
- (2) 原子核体积很小, 带正电荷, 但几乎集中了原子的全部质量。
- (3) 电子绕核作圆周运动, 并有不同的运动轨道, 就像行星绕太阳运动一样。

7.2 (1) 玻尔理论的理论基础是 Rutherford 模型和 Planck 量子论

(2) 玻尔理论的三点假设

电子沿具有一定能量和半径的轨道绕核运转, 在同一轨道中运转时, 电子能量固定, 离核越近能量越低, 离核越远能量越高。电子在离核最近、能量最低的轨道中运转时的状态称为基态, 其他状态称为激发态。

电子运动轨道的角动量是量子化的:

$$L = n \frac{h}{2\pi} \quad (7-1)$$

电子吸收能量时, 可从低能轨道跃迁至高能轨道, 而从高能轨道跃迁至低能轨道时, 则放出能量, 其能量是量子化的:

$$\Delta E = 13.6 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ eV} \quad (7-2)$$

7.3 (1) 玻尔理论的成功之处

求算出了电子能量 E 和轨道半径 r

$$E = - \frac{13.6}{n^2} \text{ eV} \quad (7-3)$$

$$r = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (= 52.9 n^2 \text{ pm} = 0.529 n^2 \text{ \AA})$$

解释了氢原子光谱

$$\tilde{\nu} = 1.096 \times 10^5 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad (7-4)$$

其中常数项与里德堡常数几乎相同。

计算了氢原子的电离能

$$I = \Delta E = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-13.6) \text{ eV} = 13.6 \text{ eV} = 1311.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

氢原子电离能的实验值为 $1312. \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 玻尔理论的缺陷

难以解释氢原子光谱的精细结构；

难以解释多电子原子的光谱和能量；

电子在同一轨道中运转时不放出电磁波与电磁学理论相违背，其原因是玻尔理论仍沿用经典力学的概念，只是引入了量子化的概念，因此也称其为旧的量子论模型，实际上电子的运动并非如此。

7.4 光的干涉和衍射现象突出表现了光的波动性，光电效应则突出表现表现出光的粒子性；电子衍射实验证实了电子除具有粒子性外，也具有波动性。

7.5 波粒二象性是微观粒子的运动特征。

7.6 波函数 ψ 是量子力学中描述核外电子在空间运动状态的数学函数式，一定的波函数表示一种电子的运动状态，量子力学中常借用经典力学中的描述物体运动的“轨道”的概念，把波函数叫做原子轨道。

$|\psi|^2$ 表示空间某处单位体积内电子出现的几率，即几率密度。电子云也是用来表示电子在核外空间的几率密度，小黑点密集的地方即表示那时电子几率密度大，在那样的地方出现的几率则大。由此可见电子云就是几率密度的形象化图示，也可以说电子云是 $|\psi|^2$ 的图象。

7.7 (1) 电子云图：黑点的疏密程度表示电子出现的几率密度的大小。

(2) 等几率密度面：将核外空间中电子出现几率密度相等的点用曲面连结起来，这样

的曲面叫做等几率密度面。

(3) 界面图：是一个等密度面，电子在界面以内出现的几率占了绝大部分，如 95%。

(4) 径向几率密度图：以几率密度 $|\psi|^2$ 为纵坐标，半径 r 为横坐标作图。

7.8 玻尔模型中的原子轨道是一种宏观物体的运动轨道，电子在这些固定轨道上绕核运动。而量子力学模型中的原子轨道只是代表原子中电子运动状态的一个函数，代表原子核外电子的运动状态。

7.9 原子的量子力学模型中，电子的运动状态要用四个量子数来描述。

(1) 主量子数 (n)：描述原子中电子出现几率最大区域离核的远近，或者说它是决定电子层数的；它是决定电子能量高低的重要因素，在原子轨道或电子云的形状相同的条件下， n 值越大电子的能量越高。 n 取自然数 1, 2, 3, ...

(2) 角量子数 (l)：原子轨道和电子云的形状；与多电子原子中的电子的能量有关，即多电子原子中电子的能量决定于主量子数 n 和角量子数 l 。

l 与 n 的关系：对给定的主量子数 n 来说，可能有 n 个不相同的角量子数 l 。

取值范围：0, 1, 2, ..., $n-1$

(3) 磁量子数 (m)：决定角动量在空间的给定方向上的分量的大小，即决定原子轨道或电子云在空间的伸展方向。

l 与 m 的关系：对一个 l ， m 可有 $2l+1$ 个取值，即 0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm l$ 。

(4) 自旋量子数 (m_s)：表征电子自旋的两种状态；决定自旋角动量沿外磁场方向的分量的大小。

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

7.10 (1) 错。因为原子核外电子的运动并无一定的轨迹。从电子云图上看， s 电子云是球形对称的， p 电子云呈无柄哑铃形；而它们的剖面图则分别呈圆圈和“8”字形。

(2) 错。黑点越密表示那里电子出现的几率密度大。

(3) 对。

(4) 对。

(5) 对。

$$7.11 \quad (1) \quad r_6 = \frac{n^2 h^2}{4k\pi^2 m Z e^2} = 52.9 n^2 = 52.9 \times 6^2 = 1904.4 \quad (\text{pm})$$

$$(2) \quad E_6 = -13.6 \times \frac{1}{6^2} = -0.38 \quad (\text{eV})$$

$$7.12 \quad E = h\gamma = h \frac{c}{\lambda}, \quad \lambda \text{ 小者能量大, 因此波长为 } 121.3\text{nm} \text{ 的光子能量高}$$

7.13

n	l	m	m_s	原子轨道符号	亚层中电子数		
4	0	0	$+\frac{1}{2}$	4s	2		
			$-\frac{1}{2}$				
	1	0	$+\frac{1}{2}$	$4p_z$	6		
			$-\frac{1}{2}$				
		+1	$+\frac{1}{2}$	$4p_x$			
			$-\frac{1}{2}$				
		-1	$+\frac{1}{2}$	$4p_y$			
			$-\frac{1}{2}$				
		2	0	$+\frac{1}{2}$		$4d_{z^2}$	10
				$-\frac{1}{2}$			
	+1		$+\frac{1}{2}$	$4dxz$			
			$-\frac{1}{2}$				
	-1		$+\frac{1}{2}$	$4d_{yz}$			
			$-\frac{1}{2}$				

		+2	$+\frac{1}{2}$	$4\,d_{x^2-y^2}$	
			$-\frac{1}{2}$		
		-2	$+\frac{1}{2}$	$4\,d_{xy}$	
			$-\frac{1}{2}$		
3	0	$+\frac{1}{2}$		14	
		$-\frac{1}{2}$			
	+1	$+\frac{1}{2}$			
		$-\frac{1}{2}$			
	-1	$+\frac{1}{2}$			
		$-\frac{1}{2}$			
	+2	$+\frac{1}{2}$			
		$-\frac{1}{2}$			
	-2	$+\frac{1}{2}$			
		$-\frac{1}{2}$			
	+3	$+\frac{1}{2}$			
		$-\frac{1}{2}$			
	-3	$+\frac{1}{2}$			
		$-\frac{1}{2}$			

7.14 (1) Fe: 铁、ferrum、 $[\text{Ar}]3d^64s^2$

(2) Xe: 氙、xenon、 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$

(3) Fe: 铁、ferrum、 $[\text{Ar}]3d^64s^2$

(4) F: 氟、fluorin、 $1s^22s^22p^5$

(5) As: 砷、arsenic、 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$

(6) K: 钾、kalium、 $[\text{Ar}]4s^1$

7.15 两套方案:

①、③、⑤与②、④、⑥中之一; ②、④、⑥与①、③、⑤中之一

7.16 (1) Mo: 钼、

(2) Au: 金、

(3) Fr: 钫、

(4) Ru: 钌、 Rh: 铑、 Pd: 钯、

7.17 (1) 由于同周期由左向右, 核电荷数依次增大、而半径逐渐减小, 使得第一电离能由左向右依次增大(个别情况产生例外)。因此Na的 I_1 要小于Mg。

钠失去一个电子后达到 8 电子稳定结构, 很难再失去电子; 因此而Mg失去一个电子后价层为 $3s^1$, 这个电子较易失去从而形成 Mg^{2+} 的 8 电子稳定结构。因此Na的 I_2 要远远大于Mg。

(2) Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 核电荷数依次增大, 且三种离子的电荷依次升高, 原子核对外层电子的吸引逐渐变大, 故三种离子的半径依次减小。

(3) Be的电子层结构为: $1s^22s^2$, 随着电子的不断电离, 离子电荷升高, 屏蔽作用依次减弱, 故有电离能依次增大的趋势。Be在失去两个电子后达到 $1s^2$ 的稳定结构, 同时离子半径很小, 故由 I_2 到 I_3 产生突跃。

(4) N、O、F半径过小, 电子云密度过高, 以致当原子结合一个电子形成负离子时, 由于电子间互相排斥使放出的能量减少, 而P、S、Cl半径较大, 接受电子时, 相互之间的排斥力较小, 故电子亲合能在本族中至最大。

7.18 K和Cu外层电子构型相同, 但次外层电子构型不同。K的电子构型 $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$, 电子受到的屏蔽作用为: $\sigma = 0.85 \times 8 + 1.0 \times 10 = 16.8$

失去 4s 电子所需电离能为 $I(\text{K}) = 0 - (-2.18 \times 10^{-18}) \times \frac{(19 - 16.8)^2}{4^2} \times 6.02 \times 10^{23}$

$$=397\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Cu的电子构型 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ，电子受到屏蔽作用为 $\sigma = 0.85 \times 18 + 1.0 \times 10 = 25.3$

Cu失去 4s 电子所需电离能为

$$I(\text{Cu}) = 0 - (-2.18 \times 10^{-18}) \times \frac{(19 - 25.3)^2}{4^2} \times 6.02 \times 10^{23} = 1123\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由计算结果可知，Cu最外层电子受到的屏蔽作用大，受到有效核电核比K的外层电子大，因而Cu的电离能比K大，失电子比K难。所以的化学活性比K差。所以Cu的化学活性比K差。

7.19 A: Sr B: Mn C: Br D: O

电负性由大到小的顺序：D>C>B>A

7.20 镧系元素的原子半径从镧到镱减小 11pm，这种现象叫做镧系收缩。

镧系收缩的存在使得镧系后面的各过渡元素的原子半径都相应缩小，致使系三过渡元素的原子半径没因电子层的增加而大于第二过渡元素的原子半径。这就决定了 Zr 与 Hf、Nb 与 Ta、Mo 与 W 等在性质上极为相似，分离很困难。镧系各元素之间，原子半径也极相近，故性质相似，分离也非常困难。

7.21 A: K B: Zn C: Br

化学式：KBr Br₂

7.22 (1) KM (2) HM (3) M₂O₇ (4) 金属 (5) H₅MO₆

第八章 化学键和分子结构

习 题

8.1 试以氯化钠为例，简要说明离子键的形成、本质和特点。

8.2 离子键具有方向性和饱和性，而在离子晶体中离子有又一定的配位数，即每个正负离子周围都有一定数目的带相反电荷的离子，这两种说法有无矛盾？

8.3 简要说明离子的特征及其对离子键强度的影响。

8.4 用 Born-Harber 循环计算氯化钾的晶格能。相关数据如下：



8.5 已知NaF晶体的晶格能为 $894 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，Na原子的电离能为 $494 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，金属钠的升华热为 $101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， F_2 分子的离解能为 $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，NaF的标准摩尔生成焓为 $-571 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试通过Born-Harber循环计算元素F的电子亲合能。

8.6 请解释为什么化学键的离子性 LiF 比 KF 小，但晶格能 LiF 却比 KF 的大。

8.7 判断下列离子属于哪一种离子构型：



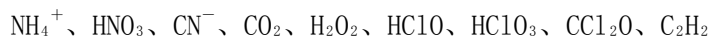
8.8 试以 N_2 分子为例说明共价键的形成、本质和特点。

8.9 原子轨道重叠形成共价键必须满足哪些原则？ σ 键和 π 键有何区别？

8.10 试总结 Be、B、C、N、O、F、P、S 生成共价键的规律性，填入下列表中。

	Be	B	C	N	O	F	P	S
价层电子结构								
价层轨道数								
最多可生成共价键的数目								
成键后可能具有的最多孤电子对数								
成键后可能的空轨道数								

8.11 画出下列分子或离子的 Lewis 结构式。



8.12 试用杂化轨道理论解释下列分子的成键情况。

BeCl₂、BF₃、SiCl₄、PCl₅、SF₆

8.13 在BCl₃和NCl₃分子中，中心原子的氧化数和配体数都相同，为什么二者的中心原子采取的杂化类型、分子构型却不同？

8.14 用不等性杂化轨道理论解释下列分子的成键情况和空间构型。

PCl₃、H₂O、NH₃、OF₂、ICl₃、XeF₄

8.15 指出下列分子中各C原子采取的杂化轨道类型。

C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆、CH₂O、CH₃OH、HCOOH、C₆H₆、C₆₀、金刚石、石墨

8.16 根据价层电子对互斥理论，判断下列分子或离子的空间构型，要求给出中心原子价层电子对的几何排布，并由此推断中心原子可能采取的杂化轨道类型。

NO₂ SO₃²⁻ SO₄²⁻ SnCl₂ ICl₂⁺ BO₃³⁻ XeO₄ BrCl₃ SF₄ ClO₃⁻

8.17 简述分子轨道理论的基本论点。

8.18 写出第二周期所有元素同核双原子分子的分子轨道表示式，并判断分子的稳定性和磁性高低。

8.19 画出NO的分子轨道能级图，分别写出NO、的分子轨道表示式，计算其键级，比较其稳定性和磁性高低（NO的分子轨道能级与N₂分子相似，O原子的2s、2p轨道能量略低于N原子2s、2p轨道能量）。

8.20 写出O₂、O₂⁻、O₂²⁻、O₂⁺、O₂²⁺的分子轨道表示式，比较它们的稳定性和磁性高低。

8.21 画出HF的分子轨道能级图，写出分子轨道表示式并计算分子的键级。

8.22 简要说明大π键的成键条件。

8.23 根据杂化轨道理论和大π键的形成解释下列分子或离子的成键情况和几何构型，并说明化学键的种类和数目。

CO₂ NO₂ SO₂ SO₃ NO₃⁻ BF₃ CO₃²⁻ N₂O C₆H₆ C₆₀

8.24 已知N与H的电负性差（0.8）小于N与F的电负性差（0.9），为什么NH₃分子的偶极矩

却比 NF_3 大? 已知 $\mu(\text{NH}_3) = 1.5\text{D}$, $\mu(\text{NF}_3) = 0.2\text{D}$ 。

8.25 为什么由不同种元素形成的 PCl_5 分子为非极性分子, 而由同种元素形成的 O_3 分子却是极性分子?

8.26 根据分子轨道理论说明 CO 分子的成键情况, 并说明为什么 C 和 O 的电负性差较大, 而 CO 分子的极性却较弱。

8.27 简要说明分子间作用力的类型和存在范围。

8.28 判断下列各组物质间存在什么形式的分子间作用力。

(1) 硫化氢气体; (2) 甲烷气体; (3) 氯仿气体; (4) 氨气; (5) 溴与四氯化碳; (6) 氖与水

8.29 简要说明氢键的形成条件、类型以及对物质性质的影响。

8.30 判断下列物质哪些存在氢键, 如果有氢键形成请说明氢键的类型。

HNO_2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ HF H_2O H_3BO_3 HBr H_2S CH_3OH 邻硝基苯酚

8.31 HF 分子间氢键比 H_2O 分子间氢键强, 为什么 HF 的沸点及气化热均比 H_2O 的低?

8.32 简要说明离子特征对离子极化作用和变形性的影响。

8.33 以汞的卤化物 HgX_2 为例说明离子的相互极化作用对物质颜色、水溶性、热稳定性的影响。

8.34 用离子极化理论说明下列各组氯化物的熔沸点高低。

(1) MgCl_2 和 SnCl_4 ; (2) ZnCl_2 和 CaCl_2 ; (3) FeCl_3 和 FeCl_2 ; (4) MnCl_2 和 TiCl_4

8.35 根据离子相互极化作用的大小, 按熔点及溶液解度由大到小的顺序排列下列化合物:

(1) BCl_3 、 AlCl_3 、 FeCl_3 ; (2) BaS 、 FeS 、 HgS ; (3) BeCl_2 、 MgCl_2 、 ZnCl_2

8.36 试用金属键的改性共价键理论解释金属的光泽、导电性、导热性和延展性。

8.37 试用金属键的能带理论解释导体、半导体和绝缘体的存在。

8.38 指出下列物质在晶体中质点间的作用力、晶体类型和熔点高低。

(1) KCl; (2) SiC; (3) CH₃Cl; (4) NH₃; (5) Cu; (6) Xe

8.39 C和Si属同族元素，为什么CO₂形成分子晶体而SiO₂却形成原子晶体？

8.40 元素Si和Sn的电负性相差不大，但常温下SiF₄为气态而SnF₄却为固态，为什么？

8.41 判断下列分子的极性。

SO₂ CH₂Cl₂ PCl₃ SeO₃ BrCl₃ COCl₂ BI₃

8.42 碳有几种同素异形体？它们的晶体结构和性质各有何特点？

8.43 已知金的晶格形式是面心立方，晶胞边长为 $a=0.409\text{nm}$ ，试求：

(1) 金的原子半径；(2) 晶胞体积；(3) 一个晶胞中金原子数；(4) 金的密度。

8.44 说明导致下列各组化合物间熔点差别的原因。

(1) NaF(992℃)，MgO(2800℃)；

(2) Mg(2800℃)，BaO(1923℃)；

(3) BeO(2530℃)，MgO(2800℃)，CaO(2570℃)，SrO(2430℃)，BaO(1923℃)；

(4) NaF(992℃)，NaCl(800℃)，AgCl(455℃)；

(5) CaCl₂(782℃)，ZnCl₂(215℃)；

(6) FeCl₂(672℃)，FeCl₃(282℃)。

8.45 解释下列事实。

(1) 沸点HF>HI>HCl，BiH₃>NH₃>PH₃；

(2) 熔点 BeO>LiF；

(3) SiCl₄比CCl₄易水解；

(4) 金刚石比石墨硬度大。

8.46 下列说法正确与否？举例说明其原因。

(1) 非极性分子只含非极性共价键；

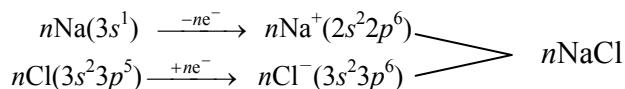
(2) 极性分子只含极性共价键；

(3) 离子型化合物中不可能含有共价键；

- (4) 全由共价键结合形成的化合物只能形成分子晶体；
- (5) 同温同压下，相对分子质量越大，分子间的作用力越大；
- (6) 色散力只存在于非极性分子之间；
- (7) σ 键比 π 键的键能大；
- (8) 阳离子的极化能力越强，其形成的化合物在水中的溶解度越小；
- (9) 阴离子的变形性越大，其形成的化合物在水中的溶解度越小；
- (10) 共价型的氢化物间可以形成氢键。

习题解答

8.1 离子键的形成



由原子间发生电子转移，形成正、负离子，并通过静电作用而形成的化学键即为离子键。

离子键的本质：正负离子间的静电吸引力。

离子键的特点

- (1) 离子键没有方向性。
- (2) 离子键没有饱和性。

8.2 没有矛盾。离子晶体中，正（负）离子周围只排列了有限个最接近的带相反电荷的负（正）离子，，主是由正、负离子半径的相对大小、电荷多少等因素决定的，但这并不说明每个被若干负（正）离子包围的正（负）离子的电场已达饱和，因为在这若干负（正）离子之外，无论是在什么方向上或什么距离处，如果再排列有负（正）离子，则它们同样还会感受到该相反电荷的正（负）离子的电场作用。

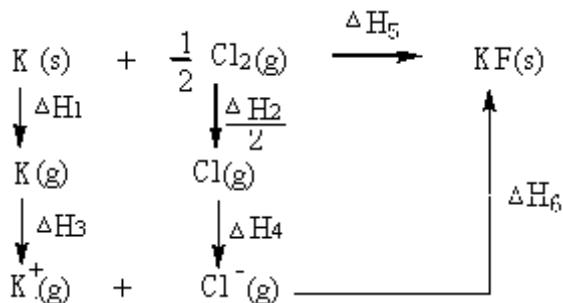
8.3 离子的特征：

- (1) 离子的电荷：电荷大，离子键强度大。
- (2) 离子的半径：半径小，离子键强度大。
- (3) 离子的外层电子构型：一般地，在离子的电荷和半径大致相同的条件下，不同

构型的正离子对同种负离子的结合力大小可有如下经验规律：

8 电子层构型离子 < 8-17 电子层构型离子 < 18 或 18+2 电子层构型离子

8.4 根据已知数据，设计玻恩—哈伯循环：

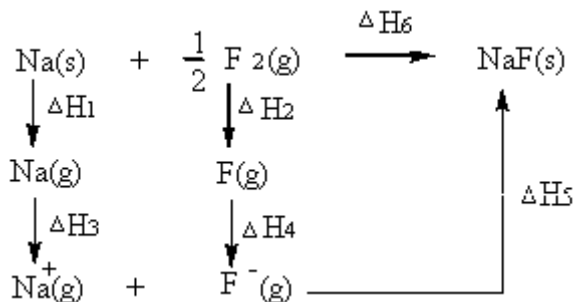


$$-\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_2/2 + \Delta H_3 + (-\Delta H_4) + (-) \Delta H_6$$

$$\Delta H_6 = -[\Delta H_1 + \Delta H_2/2 + \Delta H_3 + (-\Delta H_4) - (-\Delta H_5)]$$

$$= -[90.0 + 241.8/2 + 425 + (-349) - (-435.8)] = -722.7(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

8.5 根据已知数据，设计玻恩—哈伯循环：



$$\Delta H_1 = S = 101 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = D/2 = 80 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = I_1 = 494 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = -E$$

$$\Delta H_5 = -U = -894 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_6 = \Delta_f H_m^\circ(\text{NaF, s}) = -571 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{依盖斯定律: } \Delta H_6 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_6 - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_5) = -571 - 101 - 80 - 494 - (-894) = -352 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{F 的电子亲和能 } E = \Delta H_4 = 352 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

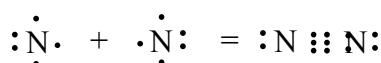
8.6 F 与 Li 的电负性差为 3.00, F 与 K 的电负性差为 3.18, 可见 LiF 中键的极性比 KF 中键的

力大小，这种静电引力不仅和离子键的极性大小有关，还与正负离子的半径有关，半径越小，正负离子间的引力越大，晶格能越大。由于 K^+ 的半径比的 Li^+ 半径大得多，因而 K^+ 与F间的静电引力比 Li^+ 与F的小，使的KF晶格能比LiF小。

- 8.7 Mg^{2+} : 8 电子构型; Cl^- : 8 电子构型; Al^{3+} : 8 电子构型;
 Fe^{2+} : 8-18 电子构型; Bi^{3+} : 18+2 电子构型; Cd^{2+} : 18 电子构型;
 Mn^{2+} : 8-18 电子构型; Hg^{2+} : 18 电子构型; Sn^{2+} : 18+2 电子构型;
 Cu^+ : 18 电子构型; I^- : 8 电子构型; Li^+ : 2 电子构型;
 S^{2-} : 8 电子构型

8.8 共价键的形成:

N有 3 个成单的 2p电子，因此两个N上自旋相反的成单电子可以配对，形成共价叁键并结合为 N_2 :



共价键的本质：电性吸引，成键原子的原子核对电子云重叠部分的吸引，但区别于离子键。

共价键的特点:

- (1) 共价键具有方向性。
- (2) 共价键具有饱和性。

8.9 含有成单电子的原子轨道发生最大重叠才可以形成稳定的共价键

原子轨道最大重叠有两个条件，即对称性匹配和重叠方向合适。对称性匹配是指：原子轨道重叠时只有符号相同的部分叠加，电子云密度才增加，体系能量才降低；如符号相反，重叠部分电子云密度减小，体系能量将升高。因此只有原子轨道同号部分相叠加才能形成稳定的共价键。而重叠方向合适，是指只胡按一定的重叠方向，原子轨道才能达到最大程度的重叠。

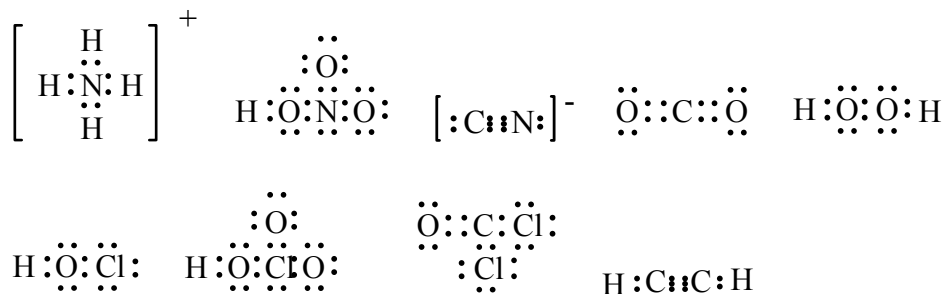
σ 键与 π 键的区别：原子轨道重叠部分对称性不同， σ 键中重叠部分沿键轴呈圆柱形对称，而 π 键中重叠部分对键轴平面呈镜面反对称；原子轨道重叠程度不同， σ 键中原子轨道以“头碰头”的形式重叠，所以重叠程度较大，而 π 键中原子轨道以“肩并肩”方式重叠，重叠程度较小；键能不同， σ 键键能大、稳定性高， π 键键能小、稳定性较低、化学活性高。

8.10

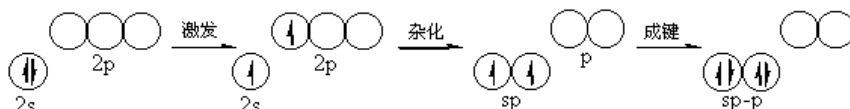
	Be	B	I) C	N
价层电子结构	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$
价层轨道数	4	4	4	4
最多可生成共价键的数目	2	3	4	3
成键后可能具有的最多孤电子对数	0	0	1	2
成键后可能的空轨道数	2	1	0	0
	O	F	P	S

价层电子结构	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$
价层轨道数	4	4	9	9
最多可生成共价键的数目	2	1	5	6
成键后可能具有的最多孤电子对数	2	3	1	2
成键后可能的空轨道数	0	0	4、5	3、4、5、6

8.11

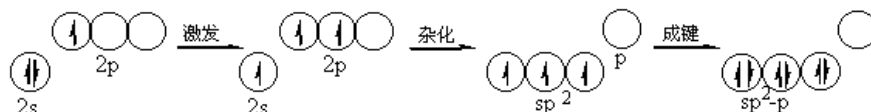


8.12 (1) BeCl_2 中心原子 Be，价电子构型 $2s^2$ ， BeCl_2 中有两个配体。 BeCl_2 分子形成过程：



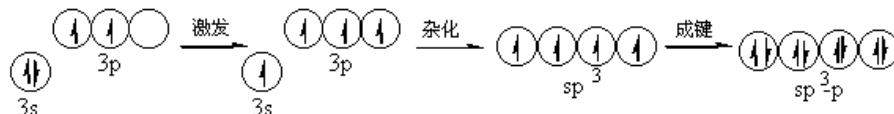
由于 Be 采取 sp 等性杂化， BeCl_2 为直线形 $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ 。

(2) BCl_3 中心原子 B，价层电子构型为 $2s^2 2p^1$ ， BCl_3 中有三个配体。 BCl_3 分子形成过程：



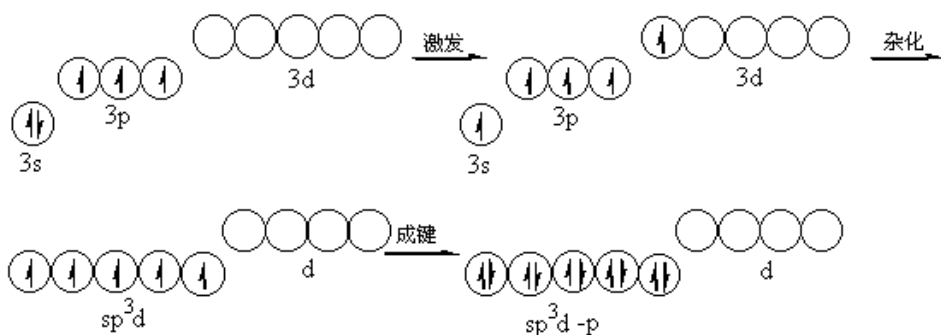
由于 B 采取 sp^2 等性杂化， BCl_3 为平面三角形。

(3) SiCl_4 中心原子 Si，价层电子构型为 $3s^2 3p^2$ ，价层有二个成单电子，而 SiCl_4 中有四个配体，故中心原子在杂化前必激发一个电子。 SiCl_4 分子形成过程：



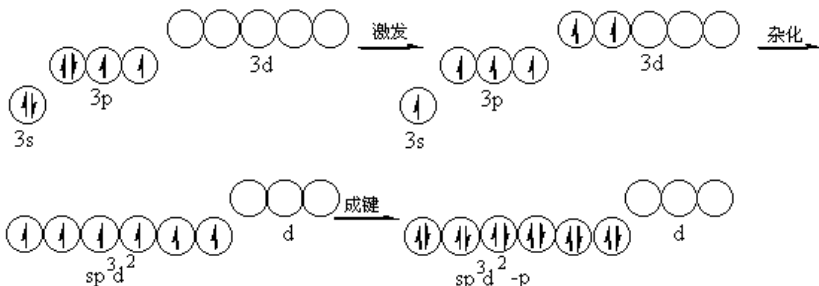
由于 Si 采取 sp^3 等性杂化， SiCl_4 为正四面体。

(4) PCl_5 中心原子 P，价层电子构型为 $3s^2 3p^3$ ，价层有三个成单电子，而 PCl_5 中有五个配体，故中心原子在杂化前必激发一个电子。 PCl_5 分子形成过程：



由于P采取 sp^3d 等性杂化， PCl_5 为三角双锥。

(5) SF_6 中心原子S，价层电子构型为 $3\text{s}^23\text{p}^4$ ，价层有二个成单电子，而 SF_6 中有六个配体，故中心原子在杂化前必激发二个电子。 SF_6 分子形成过程：



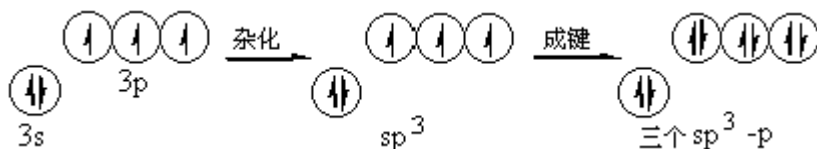
由于S采取 sp^3d^2 等性杂化， SF_6 为正八面体。

8.13 中心原子的杂化类型、分子的几何构型是由分子中的中心原子价层电子数、价层轨道数和配体数共同决定的。只从中心原子的化合价和配体数不能决定中心原子采取的杂化类型和分子的几何构型。

在 NCl_3 分子中，N原子电子构型 $2\text{s}^22\text{p}^3$ ，4个轨道有5个电子，因孤对电子占有杂化轨道，每个N—Cl键占一个杂化轨道，N只能采取 sp^3 杂化方式。因有一对孤对电子，分子构型为三角锥形。

在 BCl_3 分子中，B原子电子构型 $2\text{s}^22\text{p}^3$ ，3个价电子占有4个价轨道中的二个。因配体数为3，应形成3个 σ 键，用去3个杂化轨道。为保证3个要化轨道中都有一个可供配对的电子，2s轨道的2个电子先激发一个到p轨道中。价电子和配体数（成键轨道数）决定了B原子只能采取 sp^2 杂化方式。

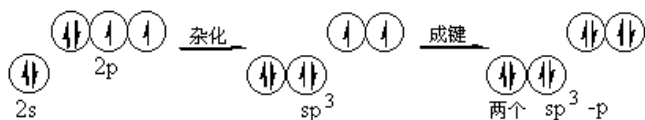
8.14 (1) PCl_3 ：中心原子P价层电子构型为 $3\text{s}^23\text{p}^3$ ，价层有三个单电子， PCl_3 有三个配体，中心原子采取 sp^3 杂化， PCl_3 成键过程为：



有一对孤对电子占有杂化轨道，分子为三角锥形。

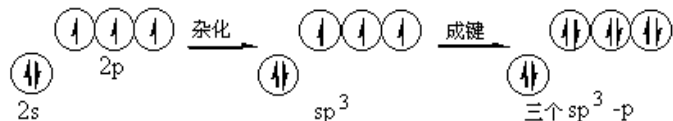
(2) H_2O ：中心原子O价层电子构型为 $2\text{s}^22\text{p}^4$ ，有二个成单电子， H_2O 中有二个配

体，中心原子采取 sp^3 杂化，其中二个杂化轨道被二对孤对电子占用。 H_2O 成键过程：



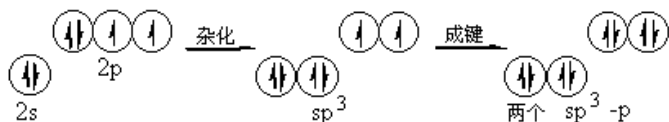
由于中心原子O上有两对孤对电子，分子呈V形。

(3) NH_3 ：中心原子N价层电子构型为 $2s^2 2p^3$ ，有三个成单电子， NH_3 中有三个配体，中心原子采取 sp^3 杂化，其中一个杂化轨道被孤对电子占用。 NH_3 成键过程：



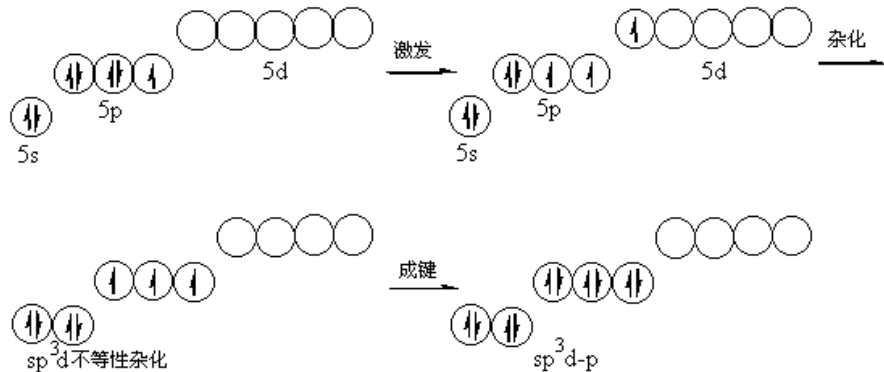
由于中心原子N上有一对孤对电子，分子呈三角锥形。

(4) OF_2 ：中心原子O价层电子构型为 $2s^2 2p^4$ ，有二个成单电子， OF_2 中有二个配体，中心原子采取 sp^3 杂化，其中二个杂化轨道被二对孤对电子占用。 OF_2 成键过程：



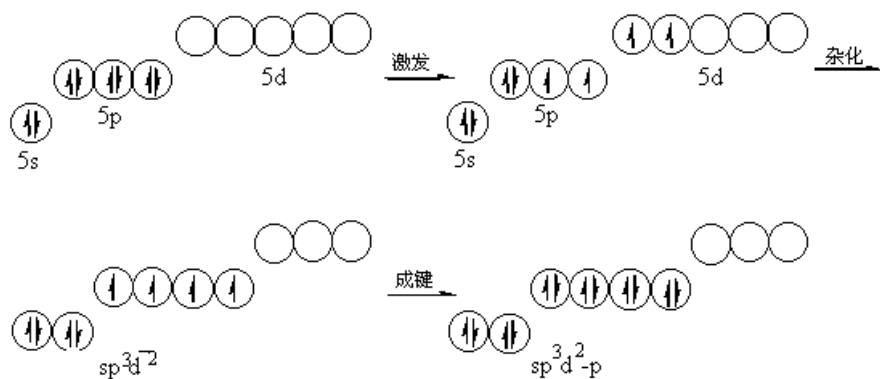
由于中心原子O上有两对孤对电子，分子呈V形。

(5) ICl_3 ：中心原子I价层电子构型为 $5s^2 5p^5$ ，价层只有一个单电子，而 ICl_3 有三个配体，中心原子在杂化前必激发一个电子。中心原子还有两对孤对电子占有杂化轨道，因而中心原子I采取杂化方式 sp^3d ， ICl_3 成键过程为：



有二对孤对电子占有杂化轨道，分子为T形。

(6) XeF_4 ：中心原子Xe价层电子构型为 $5s^2 5p^6$ ，价层无单电子，而 XeF_4 有四个配体，中心原子在杂化前必激发二个电子。 XeF_4 成键过程为：



sp^3d^2 杂化轨道指向八面体的六个顶点，由于分子的中心原子有二对孤对电子，分子为平面正方形构型。

- 8.15 C_2H_2 : sp 杂化 C_2H_4 : sp^2 杂化 C_2H_6 : sp^3 杂化
 CH_2O : sp^2 杂化 CH_3OH : sp^3 杂化 $HCOOH$: sp^2 杂化
 C_6H_6 : sp^2 杂化 C_{60} : sp^2 杂化 金刚石: sp^3 杂化
 石墨: sp^2 杂化

- 8.16 NO_2 : 分子构型为V形，价层电子电子对的几何构型为平面三角形，中心原子为 sp^2 杂化
 SO_3^{2-} : 分子构型为三角锥形，价层电子电子对的几何构型为四面体，中心原子为 sp^3 杂化
 SO_4^{2-} : 分子构型为四面体形，价层电子电子对的几何构型为四面体，中心原子为 sp^3 杂化
 $SnCl_2$: 分子构型为V形，价层电子电子对的几何构型为平面三角形，中心原子为 sp^2 杂化
 ICl_2^+ : 分子构型为V形，价层电子电子对的几何构型为四面体，中心原子为 sp^3 杂化
 BO_3^{3-} : 分子构型为平面三角形，价层电子电子对的几何构型为平面三角形，中心原子为 sp^2 杂化
 XeO_4 : 分子构型为四面体，价层电子电子对的几何构型为四面体，中心原子为 sp^3 杂化
 $BrCl_3$: 分子构型为T形，价层电子电子对的几何构型为三角双锥，中心原子为 sp^3d 杂化
 SF_4 : 分子构型为变形四面体，价层电子电子对的几何构型为三角双锥，中心原子为 sp^3d 杂化
 ClO_3^- : 分子构型为三角锥形，价层电子电子对的几何构型为四面体，中心原子为 sp^3 杂化

- 8.17 分子轨道理论的基本要点:

(1) 分子中电子不再从属于某个原子，也不局限于两个相邻的原子间，而是在整个分子的空间范围内运动，每个电子的运动状态可以用一个分子轨道波函数 ψ 来描述，这个波函数也称为分子轨道。

(2) 分子轨道由原子轨道线性组合而成，分子轨道的数目等于组合的原子轨道的数目。因为原子轨道有正负号之分，因此两原子轨道组合成分子轨道时有下列两种方式：

$$\psi_M = C_1 \psi_a + C_2 \psi_b \quad (8-1)$$

$$\psi_M^* = C_1' \psi_a + C_2' \psi_b \quad (8-2)$$

式中 ψ_a 、 ψ_b 、 ψ_M 、 ψ_M^* 分别表示 a、b 原子的原子轨道（波函数）和其组合成的分子轨道（波函数）， C_1 、 C_2 、 C_1' 、 C_2' 代表相应常数。

(3) 原子轨道线性组合成分子轨道应满足下列三原则：

a、能量近似原则：组成分子的原子间，只有能量近似的原子轨道才能线性组合形成分子轨道。

b、最大重叠原则：两个原子轨道有效组成分子轨道时，必须尽可能多地重叠，重叠程度越大，成键分子轨道的能量降低越多，成键效应愈强，形成的化学键愈牢固。

c、对称性匹配原则：只有对称性相同的原子轨道才能有效地组合成成键分子轨道。如 (8-1) 式中的 ψ_M ，因两个原子轨道同号部分想叠加，其结果是重叠部分相互加强，成键电子在两核间几率密度最大，形成的分子轨道能量低于原来的原子轨道。如果原子轨道对称性不匹配，即两个原子轨道的异号区域相重叠或同号区域相减，则结果是重叠部分相互减弱，成键电子在两核间几率密度最小，形成的分子轨道能量高于原来的原子轨道，这就是反键分子轨道（如 (8-2) 式中的 ψ_M^* ）。

(4) 电子在分子轨道中的排布也遵从原子轨道中电子排布的同样原则：

Pauli 不相容原理：每个分子轨道中最多只能容纳自旋相反的两个电子

能量最低原理：电子首先占有能量最低的分子轨道

Hund 规则：电子排布在简并的分子轨道中时，首先以自旋相同的方向单独占有这些轨道，直到这些简并轨道半充满后，电子才配对。

8.18 Li_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$ 键级为 1，较为稳定；无成单电子，磁矩为 0。

Be_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$ 键级为 0，不稳定；无成单电子，磁矩为 0。

B_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^1 (\pi_{2pz})^1$ 键级为 1，较稳定；有两个单电子，磁性较强。

C_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2$ 键级为 2，较稳定；无单电子，磁矩为 0。

N_2 : $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2px})^2$ 键级为 3，很稳定；无单电子，磁矩为 0。

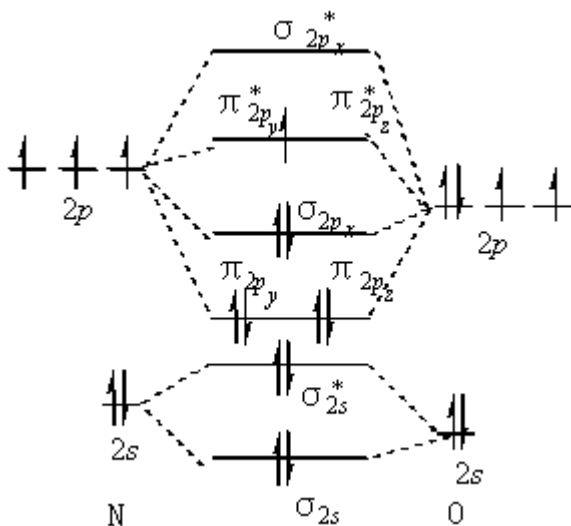
矩为 0。

O_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$ 键级为 2, 很稳定; 有两个单电子, 磁性较强。

F_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2$ 键级为 1, 较稳定; 无单电子, 磁矩为 0。

Ne_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2(\sigma_{2p_x}^*)^2$ 键级为 0, 不稳定; 无单电子, 磁矩为 0。

8.19



分子轨道表示式: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y}^*)^1$ 键级为 2.5, 很

稳定; 有一个成单电子, 磁矩 $\mu = \sqrt{2}\mu_B$

8.20 O_2 : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$ 键级为 2; 有两个单电子

O_2^- : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^1$ 键级为 1.5; 有一个单电子

O_2^{2-} : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2$ 键级为 1; 无单电子

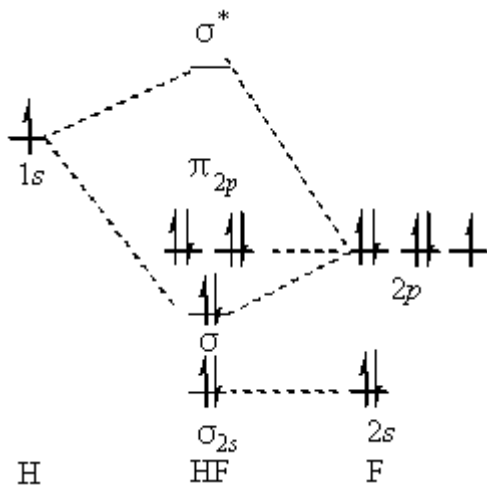
O_2^+ : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1$ 键级为 2.5; 有一个单电子

O_2^{2+} : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2$ 键级为 3; 无单电子

稳定性高低顺序: $\text{O}_2^{2-} < \text{O}_2^- < \text{O}_2 < \text{O}_2^+ < \text{O}_2^{2+}$

磁性高低顺序: $\text{O}_2^{2-} \sim \text{O}_2^{2+} < \text{O}_2^- \sim \text{O}_2^+ < \text{O}_2$

8.21



分子轨道表示式: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma)^2(\pi_{2p})^4$

键级为 1

8.22 大 π 键形成条件:

- (1) 参与形成大 π 键的所有原子必须在同一平面上
- (2) 每个原子必须提供一个相互平等的 p 轨道, 这些 p 轨道都垂直于原子所在的平面。
- (3) 成键原子提供的 p 电子总数必须小于 p 轨道总数的两倍。

8.23 (1) CO_2 分子中, 中心原子碳以 sp 杂化轨道和两个氧原子形成 σ 键, 剩余的两个 p 轨道中各有一个电子, 与两个氧原子各自剩余的两个 p 轨道, 在对称性相同的情况下形成两个大 π_3^4 键。

(2) NO_2 分子中, 中心原子氮以 sp^2 杂化轨道和两个氧原子形成 σ 键, 氮原子余下的一个 p 轨道 (含一个电子) 与两个氧原子的 p 轨道 (各含一个电子) 形成一个大 π_3^3 键。

(3) SO_2 分子中, 中心原子 S 以 sp^2 不等性杂化轨道和两个氧原子形成 σ 键, S 原子余下的一个 p 轨道 (含一对孤电子) 与两个氧原子的 p 轨道 (各含一个电子) 形成一

个大 π_3^4 键。

(4) SO_3 分子中，中心原子S以 sp^2 杂化轨道和两个氧原子形成 σ 键，S原子余下的一个 sp^2 杂化轨道（含一对孤电子）与第三个氧原子形成配键。S原子余下的 p 轨道（含一对电子）和两个含一个电子的O原子、一个含一对孤电子的O原子共同形成一个大 π_4^6 键。

(5) NO_3^- 分子中，中心原子N以 sp^2 杂化轨道和两个氧原子形成 σ 键，N原子余下的一个 sp^2 杂化轨道（含一对孤电子）与第三个氧原子形成配键。N原子余下的 p 轨道（含一对电子）和两个含一个电子的O原子、一个含一对孤电子的O原子共同形成一个大 π_4^6 键。

(6) BF_3 分子中，中心原子B以 sp^2 杂化轨道和三个F原子形成三个 σ 键，F原子余下的空 p 轨道和三个含一对电子的F原子共同形成一个大 π_4^6 键。

(7) CO_3^{2-} 分子中，中心原子C以 sp^2 杂化轨道和两个氧原子形成两个 σ 键，C原子余下的一个 sp^2 杂化轨道（含一对孤电子）与第三个氧原子形成配键。C原子余下的 p 轨道（含一对电子）和两个含一个电子的O原子、一个含一对孤电子的O原子共同形成一个大 π_4^6 键。

(8) N_2O 与 CO_2 是等电子体，因此它的分子中也都具有两个 σ 键和两个大 π_3^4 键

(9) C_6H_6 分子中C以 sp^2 杂化轨道与两个C、一个H形成三个 σ 键，C原子余下的 p 轨道（含一个电子）和其余 5 个C原子的 p 轨道共同形成一个大 π_6^6 键。

(10) C_{60} 分子中C以 sp^2 杂化轨道与三个C形成三个 σ 键，C原子余下的 p 轨道（含一个电子）和其余 59 个C原子的 p 轨道共同形成一个大 π_{60}^6 键。

8.24 NH_3 和 NF_3 的分子构型都是三角锥形，分子中都有一对孤对电子，分子的偶极矩都由二部分组成，即N—H键或N—F键对偶极矩的贡献和孤对电子对偶极矩的贡献。

NH_3 分子：电负性 $\text{N} < \text{F}$ ，N—F键电子对偏向F原子，结果三个N—F键的偶极矩加合与孤对电子的偶极方向相反，即键的偶极矩与孤对电子的偶极矩互相抵消一部分。所以，虽然N与F的电负性相差大于N与H的电负性差，但 NH_3 偶极矩远比 NF_3 偶极矩大。 NF_3 的偶极矩仅为 0.2D。

8.25 在 PCl_5 分子中，虽然P—Cl为极性键，但由于 PCl_5 分子为三角双锥构型，键的偶极矩互相抵消，使分子的正电中心和负电中心重合，分子的偶极矩为零。因此， PCl_5 为非极性分子。在 O_3 分子中，虽然分子中的原子为同种元素原子，由于 O_3 分子为

V形构型，分子中有 π_3^4 离域键，三个O原子上的孤对电子数不同，中心原子与端原子的电子密度不同。由于分子的非对称性和中心原子与端原子的电子密度不同使 O_3 分子的偶极矩不为零，分子有微弱的极性。

- 8.26 CO 分子的偶极矩为 0.12D，偶极矩比较小。而 C 与 O 的电负性差为 0.89，显然，极矩大小与电负性差不符。

按分子轨道理论，CO 分子中 C 与 O 间为三重键：一个 σ 键、二个 π 键。二个 π 键中有一个为氧原子提供电子对形成的配键。CO 分子结构可表示为： $\text{:C} \equiv \text{O:}$ 。CO 分子的重键中，两个共价键的电子对偏向 O 原子产生的偶极矩方向指向 O 原子；另一个由 O 原子提供电子对的配键产生的偶极方向指向 C 原子。由于共价键产生的偶极方向与配键产生的偶极方向相反。互相抵消大部分，因而 CO 分子的偶极矩很小。

事实上，CO 分子中总偶极方向指向 C 原子，即氧原子显正电性，碳原子显负电性。

- 8.27 (1) 取向力：极性分子和极性分子间由于永久偶极的存在而产生的相互作用力。只存在于极性分子之间。

(2) 诱导力：分子之间由于诱导偶极的存在而产生的相互作用力。存在于极性分子和非极性分子之间，也存在于极性分子和极性分子之间。

(3) 色散力：分子间由于瞬间偶极而引起的相互作用力。存在于所有分子之间。

- 8.28 (1) H_2S 分子间：取向力、诱导力、色散力

(2) CH_4 分子间：色散力

(3) 氯仿气体分子间：取向力、诱导力、色散力

(4) 氨气分子间：取向力、诱导力、色散力

(5) 溴与四氯化碳分子间：色散力

(6) 氖与水：诱导力、色散力

- 8.29 1、氢键形成条件：

(1) 分子中必须有一个电负性大的原子与氢原子形成强极性键。

(2) 必须有另一个电负性大、原子半径小、带有孤对电子并带有较多负电荷的原子（如 F、O、N 等），以便与带有较多正电荷的氢原子形成氢键。

2、类型：

(1) 分子内氢键 (2) 分子间氢键

3、对物质性质的影响

(1) 对物质熔、沸点的影响

分子间氢键的形成使物质的熔、沸点升高；分子间氢键的形成使物质的熔、沸点降低。

(2) 对物质溶解度的影响

在极性溶剂中，如果溶质分子与溶剂分子间能形成氢键，则溶质的溶解度增大。

分子内氢键的形成使物质在极性溶剂（如水）中的溶解度减小。

另外氢键的形成对物质的密度、分子构型和酸碱性也有影响。

8.30 HNO_2 : 分子内氢键 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$: 不能形成氢键 ; HF : 分子间氢键
 H_2O : 分子间氢键 ; H_3BO_3 : 分子间氢键 ; HBr : 无氢键 ;
 H_2S : 无氢键 ; CH_3OH : 分子间氢键 ; 邻硝基苯酚 : 分子内氢键

8.31 $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ 氢键的键能为 $28.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的键能为 $18.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。可见 HF 分子间的氢键比 H_2O 分子间氢键强。

H_2O 分子有二对孤对电子, 二个 H 原子, 因此, 水分子最多可与周围分子形成 4 个氢键; 而 HF 分子中只有一个 H 原子, 最多可与周围 HF 分子形成两个氢键, 即 H_2O 分子间氢键比 HF 分子间氢键多。另外, H_2O 气化时, 气态的 H_2O 均为单分子而没有二聚、三聚分子, 说明水气化时要断开全部氢键; 而 HF 气化时, 气相中仍有二聚体 $(\text{HF})_2$, 即 HF 气化时不必断开全部的氢键。综上所述, 由于 H_2O 分子间氢键多而气化时需断开全部氢键, HF 分子间氢键数较 H_2O 少且气化时 HF 不必断开全部氢键, 结果是 H_2O 气化热要比 HF 气化热大。

8.32 (1)离子特征对离子的极化作用的影响

a、离子的电荷: 在离子半径相近、外层电子构型相同的条件下, 离子的正电荷越多, 极化力越大。

b、离子的半径: 在离子的外层电子构型相同、电荷相同的条件下, 离子的半径越小, 极化力越大。

c、电子构型: 在离子的半径相近、电荷相同的情况下, 不同电子层构型的阳离子, 其极化作用大小如下: 2、18、18+2 电子构型 > 9—17 电子构型 > 8 电子构型

d、复杂离子的极化作用相对较小

(2) 离子特征对离子变形性的影响

a、离子的半径: 在离子的外层电子构型相同、电荷相同的条件下, 离子的半径越大, 变形性越大。

b、离子的电荷: 在离子外层电子构型相同的条件下, 离子的正电荷越少、负电荷越多, 变形性越大。

c、电子构型: 在离子的半径相近、电荷相同的情况下, 18 和 18+2 电子构型及 9—17 电子构型的离子比 8 电子构型的离子, 其变形性要大。

8.33 18 电子构型的阳离子容易变形, 易引起相互极化作用; 对 18 电子构型的阳离子化合物, 阴离子的变形性越大, 相互极化作用越强。故有相互极化作用强弱顺序:

$\text{HgF}_2 < \text{HgCl}_2 < \text{HgBr}_2 < \text{HgI}_2$

颜色依次渐深; 水溶性依次减弱; 热稳性依次降低。

8.34 (1)熔点: $\text{MgCl}_2 > \text{SnCl}_4$

Sn^{4+} 极化能力比 Mg^{2+} 强得多。 SnCl_4 为共价化合物, MgCl_2 为离子化合物。

(2)熔点: $\text{ZnCl}_2 < \text{CaCl}_2$

Zn 与 Ca 为同一周期元素, 离子半径 $\text{Zn}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$, 而且 Zn^{2+} 为 18 电子构型, Ca^{2+} 为 8 电子构型, 因而 Zn^{2+} 极化能力比 Ca^{2+} 强。 ZnCl_2 的共价成份比 CaCl_2 多, 使得 ZnCl_2 的熔点低于 CaCl_2 。

(3) 熔点: $\text{FeCl}_3 < \text{FeCl}_2$

Fe^{3+} 电荷比 Fe^{2+} 电荷高, 前者半径比后者小, 因此 Fe^{3+} 极化能力比 Fe^{2+} 强, FeCl_3 比 FeCl_2 共价成份多, FeCl_3 熔点比 FeCl_2 低。

(4) 熔点: $\text{MnCl}_2 > \text{TiCl}_4$

Ti^{4+} 电荷比 Mn^{2+} 电荷高, 前者半径比后者小, 因此 Ti^{4+} 极化能力比 Mn^{2+} 强, TiCl_4 比 MnCl_2 共价成份多, TiCl_4 熔点比 MnCl_2 低。

8.35 (1) $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{BCl}_3$; (2) $\text{BaS} > \text{FeS} > \text{HgS}$; (3) $\text{MgCl}_2 > \text{BeCl}_2 > \text{ZnCl}_2$

8.36 金属键改性共价键理论的基本论点: 在固态或液态金属中, 价电子可以自由地从一个原子移向另一个原子; 价电子为许多原子或离子所共有; 这些共用电子将金属原子或离子紧密“粘合”在一起形成所谓的金属键。

(1) 金属的光泽: 金属中自由电子可以吸收可见光, 而后又把各种波长的光大部分再发射出来, 所以金属一般显银白色光泽, 对辐射能的良好反射性能。

(2) 金属的导电性: 在外加电场下, 自由电子可以由负极流向正极形成电流, 所以金属常具有良好的导电性。

(3) 金属的导热性: 电子在金属中的运动会不断与原子或离子碰撞而交换能量, 使热迅速得到扩散, 因此金属具有良好的导热性。

(4) 金属的延展性: 自由电子将金属原子(或离子)紧密“粘结”在一起, 金属晶体采用紧密堆积结构, 在外力作用下, 一层原子可以在相邻的另一层原子上滑动而不会破坏金属键, 所以金属有良好的机械加工性能即延展性。

8.37 (1) 金属导体: 价电子能带是半满的, 或者价电子能带虽然全满, 但有空带与之产生重叠, 在这种能带结构中, 电子受外电场作用时, 可在空带中跃迁移动产生导电作用。

(2) 半导体: 价电子全在满带, 导带是空的, 因满带与导带之间存在禁带, 通常情况下电子难以跨越禁带进入导带, 所以不导电, 但在加热、光照或较强的外电场作用下, 因为禁带宽度很窄 ($\leq 3\text{eV}$), 电子可以跨越禁带进入导带而导电。

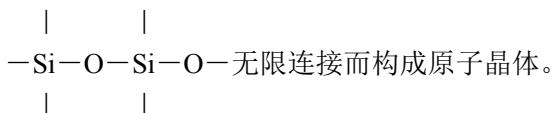
(3) 绝缘体: 价电子占据满带, 导带全空, 禁带宽度很大 ($> 5\text{eV}$)。即使在外电场作用下, 满带中的电子也难以越过禁带进入导带, 故难以导电。

8.38 结果见表:

化合物	晶体中质点间作用力	晶体类型	熔点
KCl	离子键	离子晶体	较高
SiC	共价键	原子晶体	很高
CH_3Cl	分子间力	分子晶体	较低
NH_3	氢键、分子间力	分子晶体	较低
Cu	金属键	金属晶体	较高
Xe	色散力	分子晶体	很低

8.39 CO_2 为分子晶体而 SiO_2 为原子晶体, 无论从宏观上还是从微观上来讨论, 结果都是

一样的。从宏观上看，C与O形成双键的键能（ $798.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）比形成单键的键能（ $357.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）的二倍要大，因而C与O形成双键时，以形成存在更稳定；而Si与O形成双键的键能要比形成单键的键能的二倍要小，因而Si与O以单键相结合形成巨型的原子晶体而不是 $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$ 分子晶体。从微观角度看，C的半径小，C与O的p轨道以肩并肩形式重叠能形成较强的 π 键，因而 CO_2 分子中C与O之间以双键相结合， CO_2 为分子晶体；而Si的半径较大，Si与O的p轨道以肩并肩形式重叠较少则不能形成稳定的 π 键，Si与O间只能形成稳定的 σ 单键，每个采取 sp^3 杂化并与4个O形成 SiO_4 四面体， SiO_4 四面体共顶点氧形成骨架结构，



8.40 Si的电负性为1.90，Sn的电负性为1.96，二者的电负性相差很小。但 SiF_4 为气态， SnF_4 为固态。其主要原因是 Si^{4+} 的半径(41nm)比 Sn^{4+} 的半径(71nm)小得多， Si^{4+} 有强的极化能力， SiF_4 为共价化合物而 SnF_4 为离子化合物。所以 SiF_4 的熔沸点很低，常温时为气态，而 SnF_4 熔沸点较高，常温下为固态。

8.41 SO_2 、 CH_2Cl_2 、 PCl_3 、 BrCl_3 、 COCl_2 为极性分子； BI_3 、 SeO_3 为非极性分子。

8.42 碳有三种同素异形体。

(1) 金刚石：每个碳原子均以 sp^3 杂化状态与相邻的四个碳原子结合成键，构成原子型晶体。纯金刚石无色透明，天然金刚石因含杂质而多带颜色。在所有物质中金刚石硬度最大(Moh硬度为10)，在所有单质中金刚石熔点最高(3550°C)，金刚石不导电，几乎对所有的化学试剂都显惰性，但在空气中加热 800°C 以上时，燃烧生成 CO_2 。

(2) 石墨：每个碳原子以 sp^2 杂化状态与相邻的三个碳原结合成键，构成层状原子晶体，每层上的原子各提供一个含成单电子的p轨道形成一个 π_n^n 大 π 键，层与层之间靠分子间作用力结合在一起，因此，石墨具有良好的导电性，常用作电极，硬度很小，熔点低于金刚石，颜色呈灰黑色。石墨虽对溃凶化学试剂也显惰性，但比金刚石活泼，在 500°C 时可被空气氧化成 CO_2 ，也可被浓热的 HClO_4 氧化成 CO_2 ，依此可除掉人造金刚石中的石墨。石墨各层受力时容易滑动，因此石墨可用作润滑剂。

(3) 碳原子簇： $\text{C}_n(n<200)$ ，其中以 C_{60} 研究最多。每个碳原子以 sp^2 杂化状态与相邻的三个碳原结合成键，所有C原子剩余的一个p轨道形成一个 π_{60}^{60} 大 π 键，整个分子为球状结构。 C_{60} 性质较为活泼。

8.43 (1) $R = \frac{\sqrt{2}}{4}a = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 0.409 = 0.145(\text{nm})$

(2) $V = R^3 = 0.409^3 = 6.8 \times 10^{-29} \text{m}^3$

(3) 4

$$(4) \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \times \frac{197.0 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \text{ kg}}{6.8 \times 10^{-29} \text{ m}^3} = 1.92 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

8.44 (1) NaF(992℃), MgO(2800℃): Mg离子电荷高、半径小者, 离子化合物的熔点高。

(2) MgO(2800℃), BaO(1923℃): Mg离子电荷高、半径小者, 离子化合物的熔点高。

(3) BeO(2530℃), MgO(2800℃), CaO(2570℃), SrO(2430℃), BaO(1923℃): 由Mg²⁺到Ba²⁺半径依次变大, 熔点依次降低; Be²⁺半径最小, 极化力强于Mg²⁺、Ca²⁺, 故BeO中化学键的共价成份大于MgO、CaO, 故其熔点低于MgO、CaO。

(4) NaF(992℃), NaCl(800℃), AgCl(455℃);

(5) CaCl₂(782℃), ZnCl₂(215℃): Zn²⁺半径小于Ca²⁺, 而且Zn²⁺为18电子构型, 而Ca²⁺为8电子构型, 故Zn²⁺的极化作用大于Ca²⁺, 因此有CaCl₂熔点高于ZnCl₂。

(6) FeCl₂(672℃), FeCl₃(282℃): Fe³⁺电荷比Fe²⁺电荷高, 前者半径比后者小, 因此Fe³⁺极化能力比Fe²⁺强, FeCl₃比FeCl₂共价成份多, FeCl₃熔点比FeCl₂低。

8.45 (1) 分子半径 HI>HCl>HF, 色散力 HI>HCl>HF; , 但HF分子间形成最强的氢键, 结果使HF沸点高于HI。

但在氮族元素的氢化物中, NH₃分子间氢键较弱, 沸点顺序不是NH₃>BiH₃>PH₃, 而是BiH₃>NH₃>PH₃。

(2) BeO和LiF都是离子型晶体, Be²⁺电荷比Li⁺高但半径却较小, +2价的Be²⁺与-2价的O²⁻之间的静电引力要比+1价的Li⁺与-1价的F⁻的静电引力大得多, BeO晶格能比LiF晶格能大。所以BeO熔点比LiF高。

(3) 在SiCl₄分子中, 中心原子Si有和3s, 3p轨道能量相近的3d空轨道, 该3d空轨道可接受水分子中O所提供的电子对, 因而SiCl₄易水解。在CCl₄分子中, 中心原子C的价层无空的轨道, 2s和2p轨道都已用来成键, 不能接受水分子中O原子提供的电子对, 因此CCl₄不易水解。

(4) 金刚石是典型的原子晶体, 每个碳原子都以sp³杂化轨道与四个碳原子形成共价单键, 四面体分布的碳原子的杂化轨道通过共顶点连接方式形成三维空间骨架, 因此, 金刚石硬度大。石墨属层状晶体, 晶体中的碳原子以sp²杂化轨道与相邻的三个碳原子形成共价单键, 每个碳原子还有一个与sp²杂化轨道平面相垂直的2p轨道, 形成离域大π键。因此, 石墨中的碳原子按层状排列, 层与层之间以及分子间力相结合, 距离较大, 所以层与层之间容易发生滑动, 造成石墨晶体较软。

8.46 (1) 错。分子是否有极性不只是由化学键的极性来决定的, 若极性共价键的偶极互相抵消, 即分子的正电重心和负电重心重合, 则分子是非极性的。如CCl₄, 虽然C—Cl键为极性键, 由于分子是对称的, 4个C—Cl的偶极互相抵消, 分子为非极性的, 分子的偶极矩为零。

(2) 错。极性分子中可能含有非极性共价键, 如H₂O₂, CrO₅都为极性分子, 但分

子中的过氧键的二个氧间形成的是非共价键。

(3) 错。许多离子晶体中的阴离子为复杂阴离子，复杂阴离子与阳离子间虽然是靠离子键结合，但复杂阴离子内部的原子间可能含有极性共价键。如 KClO_4 ， NaOH 等， K^+ 与 ClO_4^- 以离子键结合，阴离子中 $\text{Cl}-\text{O}$ 以共价键结合；在 NaOH 晶体中， Na^+ 与 OH^- 以离子键结合，阴离子中 $\text{O}-\text{H}$ 间为共价键。

(4) 错。金刚石和石英是典型的原子晶体，原子间靠共价单键结合，形成无限庞大的分子。在金刚石中，C采取 sp^3 杂化，每个C原子都和相邻的4个C原子形成 σ 单键。由于所有的C原子都和相邻原子成键，金刚石晶体中不存在“分子”的概念，整个晶体为一个巨型分子，在有限原子范围内不存在端原子，因此金刚石不是分子晶体。石英的化

学式可写为 SiO_2 ，但其中Si采取 sp^3 杂化， $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 无限联下去，形成原子晶体；

没有端O存在，不能形成分子晶体。

(5) 错。分子间作用力即范德华力，包括取向力、诱导力、色散力，一般色散力最大。分子间作用力越大，则化合物的熔沸点越高。对于非极性分子，分子间只有色散力；分子的半径越大，色散力越大，而不是由相对分子质量大小来决定色散力的大小。 H_2 相对分子质量比He小，但 H_2 的熔点(-259.2°C)和沸点(-252.8°C)比He的熔点(-272.2°C)和沸点(-268.9°C)要高，原因是 H_2 为双原子分子，He为单原子分子， H_2 的半径比He大。再如， H_2S 的相对分子质量要比HI相对分子质量小，但 H_2S 分子间作用力比HI分子间作用力大，主要原因也是半径的大小不同。

(6) 错。色散力是瞬间偶极之间的相互作用力。对于任何分子，不管是极性分子还是非极性分子，电子相对于核的运动和原子核的振动一直在进行，瞬间偶极存在于一切分子中。所以说，色散力存在于一切分子之间，不只存在于非极性分子之间，如HCl分子间除取向力、诱导力外，还存在色散力，而且以色散力为主。对于大多数分子而言，均以色散力为主。

(7) 错。一般来说 σ 键比 π 键稳定， σ 键比 π 键键能大，但这不是绝对的，有的分子中， σ 键键能比 π 键键能小。如 N_2 分子和CO分子中， π_{2p} 键能比 σ_{2p} 大。

(8) 错。化合物在水中的溶解度大小不只是由阳离子极化能力大小决定的，而与许多因素有关，如阴离子的变形性、阳离子和阴离子的半径比值等许多因素有关。如HCl中， H^+ 极化能力很强，但在水中的溶解度却很大；CuCl中，极化能力不如 H^+ ，但CuCl溶解度却很小； CuCl_2 中， Cu^{2+} 极化能力比 Cu^+ 强，但在 CuCl_2 水中的溶解度却很大。

(9) 错。化合物在水中的溶解度大小不只是由阳离子极化能力大小决定的，而与许多因素有关，如阴离子的变形性、阳离子和阴离子的半径比值等许多因素有关。如HI中， I^- 变形性很大，但在水中的溶解度却很大；AgCl中， Cl^- 变形能力不如 I^- ，

但AgCl溶解度却很小。

(10) 错。氢键的形成需要满足两个条件：(1) 分子中必须有一个电负性大的原子与氢原子形成强极性键。(2) 必须有另一个电负性大、原子半径小、带有孤对电子并带有较多负电荷的原子(如F、O、N等)，以便与带有较多正电荷的氢原子形成氢键。

如在HBr、HI、H₂S、PH₃、CH₄、BH₃等共价氢化物中没有氢键存在。

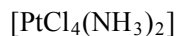
第九章 配位化合物

习 题

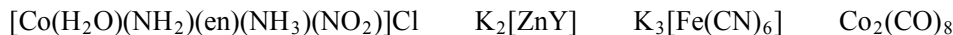
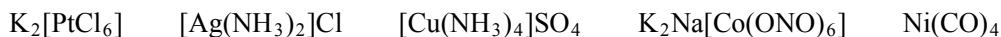
9.1 试举例说明复盐与配合物、配合剂与螯合剂的区别。

9.2 哪些元素的原子或离子可以作为配合物的中心原子？哪些分子和离子常作为配位体？它们形成配合物时需具备什么条件？

9.3 指出下列配合物中心离子的氧化态、配位数、配位体及配离子电荷。



9.4 命名下列配合物，指出中心离子的氧化态和配位数。

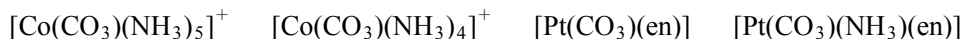


9.5 根据下列配合物的名称写出它们的化学式。

二硫代硫酸合银(I)酸钠；四硫氰二氨合铬(III)酸铵；四氯合亚铂酸六氨合亚铂；

二氯一草酸一乙二胺合铁(III)离子；硫酸一氯一氨二乙二胺合铬(III)。

9.6 下列配离子要么具有平面正方形构型要么具有八面体构型，试判断哪种配离子中 CO_3^{2-} 的为螯合剂？



9.7 画出下列配合物的几何构型。

(1) $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (平面四边形);

(2) 顺- $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)_4]^+$;

(3) 反- $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]$;

(4) $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ (平面四边形);

(5) 反- $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 。

9.8 下列配合物各有多少种几何异构体? (式中 M 代表中心离子, A、B、C 代表不同的配体)。

(1) MA_4BC ; (2) $\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}$; (3) $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$; (4) MA_2BC (平面正方形); (5) MA_2BC (正四面体)

9.9 画出下列配合物可能有的旋光异构体的结构。

(1) $[\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{en}]$; (2) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; (3) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 。

9.10 有两种钴(III)配合物组成均为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}(\text{SO}_4)$, 但分别只与 AgNO_3 和 BaCl_2 发生沉淀反应。写出两个配合物的化学结构式。

9.11 举例说明何为内轨型配合物, 何为外轨型配合物?

9.12 一些顺式铂的配合物可以作为活性抗癌药剂, 如 $\text{cis-PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{cis-PtCl}_2(\text{en})$ 等。实验测得它们都是反磁性物质, 试用杂化轨道理论说明它们的成键情况, 指出它们是内轨型配合物还是外轨型配合物。

9.13 已知下列配合物的磁矩, 根据价键理论指出各中心离子的价层电子排布、轨道杂化类型、配离子空间构型, 并指出配合物属内轨型还是外轨型。

(1) $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ ($\mu=2.8 \text{ B.M.}$);

(2) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\mu=3.88 \text{ B.M.}$);

(3) $\text{Pt}(\text{CO})_4^{2+}$ ($\mu=0$);

(4) $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ ($\mu=0$)。

9.14 用价键模型绘出下列高自旋配合物的杂化轨道图。

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ CoF_6^{3-} $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$

9.15 举例说明何为高自旋配合物, 何为低自旋配合物?

9.16 影响晶体场中中心离子 d 轨道分裂能的因素有哪些？试举例说明。

9.17 已知下列配合物的磁矩，指出中心离子的未成对电子数，给出中心 d 轨道分裂后的能级图及电子排布情况，求算相应的晶体场稳定化能。

(1) CoF_6^{3-} ($\mu=4.9 \text{ B.M.}$);

(2) $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{4-}$ ($\mu=1.8 \text{ B.M.}$);

(3) $\text{Mn}(\text{SCN})_6^{4-}$ ($\mu=6.1 \text{ B.M.}$);

(4) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ($\mu=2.3 \text{ B.M.}$)

9.18 实验测得配离子 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 是反磁性的，问：

(1) 它属于什么几何构型？根据价键理论判断中心离子采取什么杂化状态？

(2) 根据晶体场理论说明中心离子轨道的分裂情况，计算配合物的晶体场稳定化能和磁矩。

9.19 已知下列配离子的分裂能和中心离子的电子成对能。给出中心离子 d 电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道上的分布情况，并估算配合物的磁矩及晶体场稳定化能。

配离子	分裂能($\Delta/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	电子成对能($P/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	124	210
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	395	210
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	275	251
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	121	269
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	208	—
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	166	281

9.20 试用杂化轨道理论和晶体场理论分别解释为什么 $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$ ，而

$E^\circ [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]=0.36\text{V}$ 。

9.21 已知 $E^\circ (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})=1.82\text{V}$ ， $E^\circ [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]=-0.83\text{V}$ 。试用价键理论和晶体场理论解释，为什么两者相差如此之大？

- 9.22 根据晶体场理论推断何种电子构型的离子容易形成平面正方形配合物，何种电子构型的离子容易形成正四面体形配合物？
- 9.23 什么是自旋—禁阻跃迁？为什么 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 配离子几乎是无色的？
- 9.24 根据晶体场理论推测在五角双锥配位体场中，中心离子 d 轨道应分裂为几个能级？
- 9.25 用晶体场理论解释，为什么 ZnCl_4^{2-} 和 NiCl_4^{2-} 为四面体构型，而 PtCl_4^{2-} 和 CuCl_4^{2-} 为平面正方形构型？
- 9.26 试解释氯化铜溶液随浓度的增大，颜色由浅蓝色变为绿色再变为土黄色的原因。
- 9.27 已知 CuSO_4 为白色， CuCl_2 为暗棕色， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为蓝色。试用晶体场理论加以解释。
- 9.28 向 Hg^{2+} 溶液中加入KI溶液时生成红色 HgI_2 沉淀，继续加入过量的KI溶液， HgI_2 沉淀溶解得无色的 HgI_4^{2-} 配离子溶液。请说明 HgI_2 有色而 HgI_4^{2-} 无色的原因。
- 9.29 实验室用KSCN溶液鉴定溶液中的 Co^{2+} 离子时，常受到 Fe^{3+} 离子的干扰，解决的办法是事先向溶液中加入NaF将 Fe^{3+} 掩蔽起来。试用软硬酸碱规则解释 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 配离子不如 FeF_6^{3-} 配离子稳定的原因。
- 9.30 大苏打 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 常用作照片的定影试剂，清除胶片中未曝光的AgBr。试计算AgBr在 $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中的溶解度（以物质的量浓度表示）。
- 9.31 向 $0.010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ZnCl}_2$ 溶液通 H_2S 至饱和，当溶液的 $\text{pH}=1.0$ 时刚好有ZnS沉淀产生。若在此 ZnCl_2 溶液中事先加入 $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KCN}$ ，再通入 H_2S 至饱和，求在多大pH时会有ZnS沉淀产生？已知 $K_{\text{稳}}^\circ [\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = 5.0 \times 10^{16}$ 。
- 9.32 通过计算说明，在标准状况下金难溶于水，但用氰化钠溶液却可以浸取金矿砂中的金。已知 $E^\circ (\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.69\text{V}$ ， $E^\circ (\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401\text{V}$ ， $K_{\text{稳}}^\circ [\text{Au}(\text{CN})_2^-] = 2 \times 10^{38}$ 。
- 9.33 已知 $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$ ， $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535\text{V}$ ，在标准状况下 Fe^{3+} 可以将 I^- 氧化为单质 I_2 。通过计算说明在标准状况下，下列反应能否自发进行？
- $$2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{I}_2$$

已知 $K_{\text{稳}}^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})=1.0 \times 10^{42}$, $K_{\text{稳}}^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})=1.0 \times 10^{35}$ 。

9.34 已知 $K_{\text{稳}}^{\circ}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})=4.68 \times 10^{12}$, $K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Cu}(\text{OH})_2)=2.2 \times 10^{-20}$ 。在 1dm^3 浓度为 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氨水中加入 0.01mol 固体 CuSO_4 溶解后, 在此溶液中加入 0.01mol 固体 NaOH , 是否会有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成?

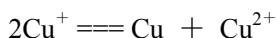
9.35 试求下列原电池在 298K 时的电动势

(-) $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} (1.0\text{m}) | \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (5.0\text{m}) || \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} (1.0\text{m}) | \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (5.0\text{m}) | \text{Cu} (+)$

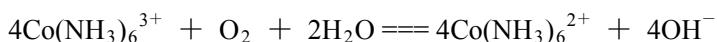
已知 $K_{\text{稳}}^{\circ}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})=4.68 \times 10^{12}$, $K_{\text{稳}}^{\circ}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+})=2.9 \times 10^9$ 。

9.36 在 $\text{pH}=10$ 的溶液中, 欲阻止 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Al^{3+} 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 应加入多大浓度的 NaF ? 已知 $K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Al}(\text{OH})_3)=1.3 \times 10^{-33}$, $K_{\text{稳}}^{\circ}(\text{AlF}_6^{3-})=7.0 \times 10^{19}$ 。

9.37 通过计算说明, 在标准状态下, 下列两个歧化反应能否发生?



9.38 查表计算下列反应在 298K 时的标准平衡常数。



现将空气通入到含有 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $2.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4^{+}$ 、 $2.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中, 上述反应能否发生? 假设空气中氧气的分压为 20.3kPa 。

9.39 已知 $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.771\text{V}$, $E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})=0.14\text{V}$, $K_{\text{稳}}^{\circ}(\text{FeF}_3)=1.15 \times 10^{12}$ 。通过计算说明, 下列氧化还原反应在标准状态下能否发生。若能发生写出有关的化学反应方程式。

(1) 向 FeCl_3 溶液中加入 NaF , 然后再加 SnCl_2 ;

(2) 向 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液中加入 SnCl_2 ($K_{\text{稳}}^{\circ}(\text{Fe}(\text{SCN})_3)=4.4 \times 10^5$);

(3) 向 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液中加入 KI ($E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-})=0.535\text{V}$)。

习题解答

- 9.1 复盐如 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，在晶体或在溶液中均无配离子，在溶液中各种离子均以自由离子存在； $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 在晶体与溶液中均存在 HgI_4^{2-} 配离子，作为一个整体，配离子不再单独显示 Hg^{2+} 与 I^- 的性质。

配合剂有单基配合剂与多基配合剂：单基配合剂只有一个配位原子，如 NH_3 （配位原子是N）；多齿体如乙二胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ，这种多基配位体能和中心原子M形成环状结构，故称螯合剂。

- 9.2 配合物的中心原子一般为带正电的阳离子，也有电中性的原子甚至还有极少数的阴离子；以过渡金属离子最为常见，少数高氧化态的非金属元素也能作中心离子，如 Si(IV) ， P(V)

配位体可以是阴离子，如 X^- 、 OH^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等；也可以是中性分子，如 H_2O 、 CO 、乙二胺、醚等

条件!!!

- 9.3 $[\text{CoCl}_2(\text{en})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ ：Co（III）；配位数为6；配位体为 Cl^- 、en、 NH_3 、 H_2O ；配离子电荷为+1

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ：Al（III）；配位数为6；配位体为 F^- ；配离子电荷为-3

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ：Fe（II）；配位数为6；配位体为 CN^- ；配离子电荷为-4

$\text{Na}_2[\text{CaY}]$ ：Ca（II）；配位数为6；配位体为Y；配离子电荷为-2

$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ ：Pt（IV）；配位数为6；配位体为 Cl^- 、 NH_3 ；配离子电荷为0

- 9.4 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ：六氯合铂（IV）酸钾

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ：氯化二氨合银（I）

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ：硫酸四氨合铜（II）

$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{ONO})_6]$ ：六亚硝酸根合钴（III）酸二钾钠

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ ：四羰基合镍

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_2)(\text{en})(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ ：氯化一胺基·一硝基·一水·一氨·一乙二胺合钴（III）

$\text{K}_2[\text{ZnY}]$ ：乙二胺四乙酸根合锌（II）酸钾

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ：六氰根合铁（III）酸钾

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ：八羰基合二钴

- 9.5 二硫代硫酸合银（I）酸钠： $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

四硫氰根二氨合铬（III）酸铵： $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$

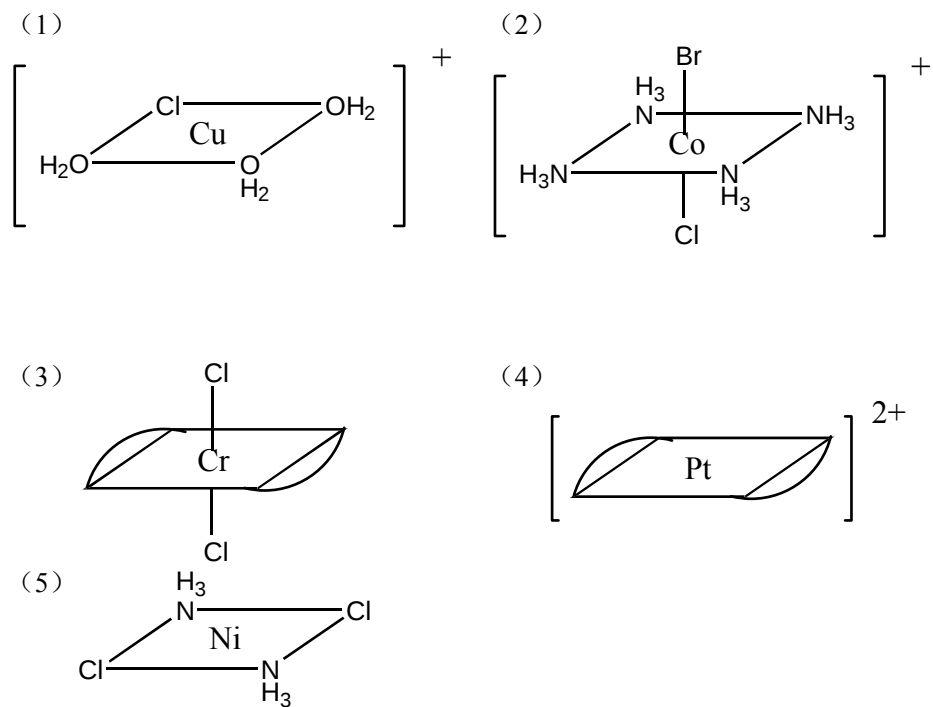
四氯合亚铂酸六氨合亚铂： $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$

二氯一草酸一乙二胺合铁(III)离子: $[\text{FeCl}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]^+$

硫酸一氯一氨二乙二胺合铬(III): $[\text{CrClNH}_3(\text{en})_2]\text{SO}_4$

9.6 $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ 、 $[\text{Pt}(\text{CO}_3)(\text{en})]$ 中 CO_3^{2-} 为螯合剂

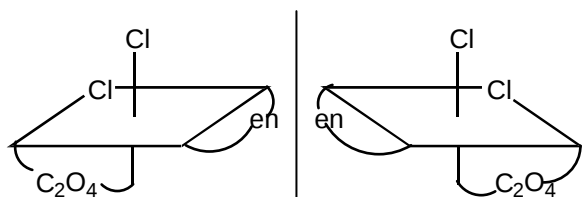
9.7



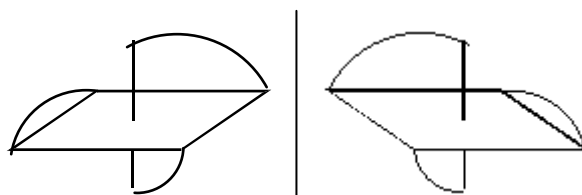
9.8 (1) MA_4BC 有2种;(2) $\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}$ 有3种;(3) $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 有5种;

(4) MA_2BC (平面正方形)有2种;(5) MA_2BC (正四面体)有1种

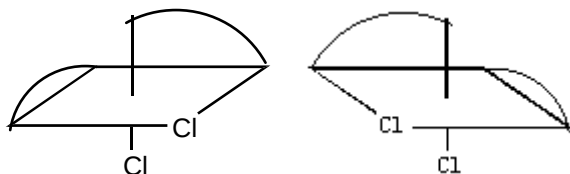
9.9 (1)



(2)



(3)



9.10 能与 AgNO_3 反应生成 AgCl 沉淀者， Cl^- 为外界，化学结构式为 $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ ，能与 BaCl_2 反应生成 BaSO_4 沉淀者外界为 SO_4^{2-} ，化学结构式为 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ ，二个配合物之间属解离异构关系。

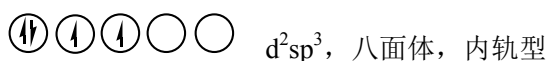
9.11 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 配位原子O的电负性很大，不易给出孤电子对，对中心离子影响较小，使用外层空轨道 4s、4p、4d进行杂化生成能量相同、数目相等的杂化轨道与配位体结合。这类配合物叫做外轨型配合物。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 配位原子C的电负性较小，较易给出孤电子对，对中心离子影响较大使电子层结构发生变化，3d轨道上的成单电子被强行配对，腾出内层能量较低的d轨道与 4s、4p杂化，形成能量相同、数目相等的杂化轨道与配位体结合。这类配合物叫做内轨型配合物。

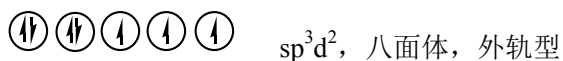
9.12 (1) $\text{cis-PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ 中心原子Pt的氧化态为IV，内层d轨道有 6 个电子，已知配合物为反磁性物质，即无成单电子，故其一定为内轨型配合物，杂化方式为 d^2sp^3

(2) $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{cis-PtCl}_2(\text{en})$ 中心原子Pt的氧化态不II，内层d轨道有 8 个电子，同 (1) 所述，这两个配合物也是内轨型配合物，杂化方式为 dsp^2

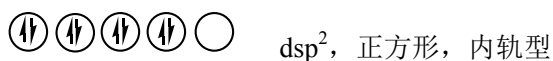
9.13 (1) 有 2 个未成对电子



(2) 有 3 个未成对电子



(3) 没有未成对电子



(4) 没有未成对电子



9.14

9.15 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ 配离子中，配体 H_2O 为弱场配体， $\Delta_o < P$ (P 为电子成对能)，电子成对需要能量高，故 5 个电子尽量分占轨道从而使 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ 配离子具有最多自旋平等的成单电子的状态，即为高自旋配合物。

FeF^{3-} 配离子中，配体 F^- 为弱场配体， $\Delta_o > P$ ，5 个电子排布时优先占据 3 个简并

的 d 轨道, 此时仅有一个为成单电子, FeF_6^{3-} 为低自旋配合物。

9.16 分裂能 Δ 的大小主要依赖于配合物的几何构型、中心离子的电荷和 d 轨道的主量子数 n , 此外还同配位体的种类有很大关系。

(1) 配合物的几何构型同分裂能的关系如下:

平面正方形 $>$ 八面体 $>$ 四面体

如:

平面正方形 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ $\Delta = 35500 \text{ cm}^{-1}$

八面体 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $\Delta = 33800 \text{ cm}^{-1}$

四面体 CoCl_4^{2-} $\Delta = 3100 \text{ cm}^{-1}$

(2) 中心离子正电荷越高, 分裂能越大

第四周期过渡元素的 M^{2+} 离子水合物的 Δ_o 约在 $7500 \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 而 M^{3+} 离子的

Δ_o 约在 $14000 \sim 21000 \text{ cm}^{-1}$ 之间

(3) 同族过渡金属相同电荷的 M^{n+} 离子, 在配位体相同时, 绝大多数的分裂能值增大的顺序为 $3d < 4d < 5d$

如:

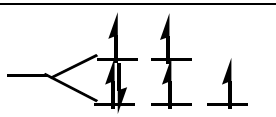
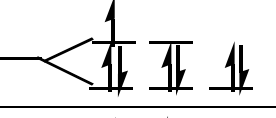
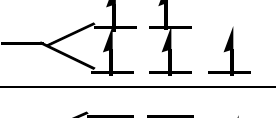
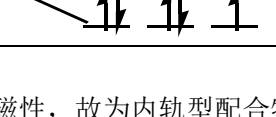
CrCl_6^{3-} ($\Delta_o = 13600 \text{ cm}^{-1}$) $<$ MoCl_6^{3-} ($\Delta_o = 19200 \text{ cm}^{-1}$)

RhCl_6^{3-} ($\Delta_o = 20300 \text{ cm}^{-1}$) $<$ IrCl_6^{3-} ($\Delta_o = 24900 \text{ cm}^{-1}$)

(4) 当相同时, 在八面体配合物 ML_6 中分裂能的大小, 随配位体的不同, 有如下的“光谱化学序列”, 这也是配位场从弱到强, 分裂能由小到大的顺序

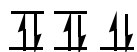
$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{F}^- < \text{尿素} < \text{OH}^- \sim \text{—O—N=O}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{—NCS}^- < \text{EDTA}^{4-} < \text{吡啶} \sim \text{NH}_3 < \text{en} < \text{SO}_3^{2-} < \text{联吡啶} \sim \text{邻二氮菲} < \text{—NO}_2^- < \text{CN}^- \sim \text{CO}$

9.17

	未成对电子数	d 电子排布	CFSE
(1)	4 个	 e_g t_{2g}	$4D_q$
(2)	1 个	 e_g t_{2g}	$18D_q - P$
(3)	5 个	 e_g t_{2g}	0
(4)	1 个	 e_g t_{2g}	$20D_q - 2P$

9.18 (1) 正八面体构型; 因其为反磁性, 故为内轨型配合物, 杂化方式为 d^2sp^3

(2) 该配离子为低自旋配合物，中心离子的 6 个电子全部填充于 d_{π} 轨道中，故 $\mu = 0$ ：



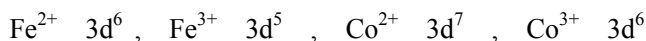
$$CFSE = 6 \times (-4D_q) = -24 D_q$$

9.19 由 Δ 与 P 相对大小可判断配合物是高自旋和低自旋，进而给出 d 电子排布式并估算磁矩数值。

晶体场稳定化能 $CFSE = 0 - E_{\text{晶}}$ ，其中 $E_{\text{晶}}$ 包括成对能 P 的值。有关结果见下表：

配离子	d 电子排布	单电子数	磁矩($\mu/\text{B.M.}$)	CFSE/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	4.90	49.6
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$t_{2g}^6 e_g^0$	0	0	528
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$t_{2g}^6 e_g^0$	0	0	158
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	3.87	96.8
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	3.87	249.6
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	4.90	99.6

9.21 各离子的电子构型分别为

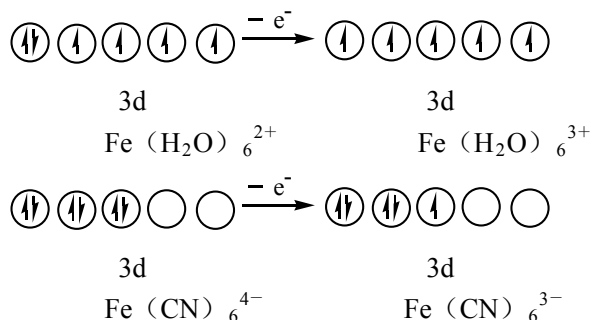


在水溶液中，均以水合离子形式存在，均为外轨型配合物： $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ， $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ； $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ， $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 。

(一) 按价键理论讨论

各离子的 H_2O 配合物均为外轨型，而 CN^- 配合物均为内轨型。

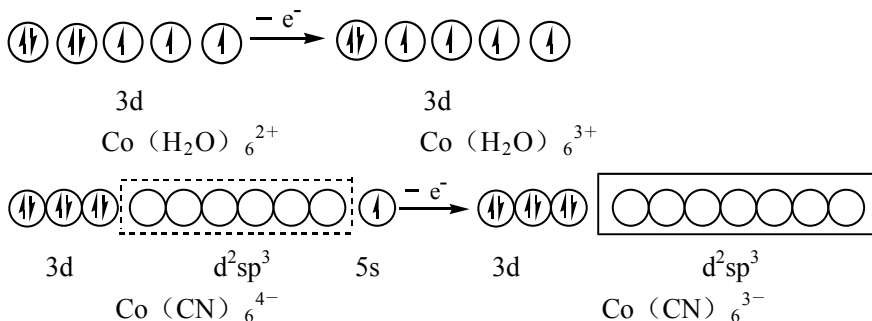
1、从失电子过程看。 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 失去一个电子生成 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 后， $\text{Fe}^{3+} 3d$ 轨道为半充满结构；失去电子过程需能量不大；在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 失去一个电子生成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 后，由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 稳定常数较 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 略大，因而失去电子过程需能量不大。即两种 $\text{Fe}(\text{II})$ 的配离子失电子过程所需能量相近：



因此， $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 与 $E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ 相差不大。

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 失去一个电子生成 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ，两种配离子的中心 d 轨道电子均不是稳定结构， Co^{2+} 很难失去一个电子变为正电荷高的 Co^{3+} ，因而 $E^\circ[\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}]$ 很大；而

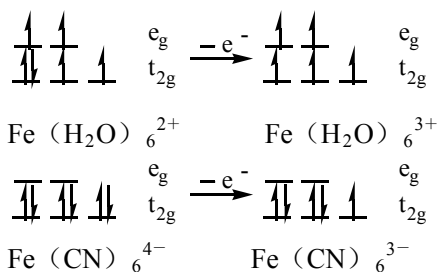
$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 为内轨型配合物，形成配合物时有一个 3d 电子跃迁到 5s 轨道上，该电子能量很高，极易失去而生成稳定的 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 配合物，因而 $E^\circ[\text{Co}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Co}(\text{CN})_6^{2+}]$ 很小乃至负值。因而 $E^\circ[\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}]$ 与 $E^\circ[\text{Co}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Co}(\text{CN})_6^{2+}]$ 相差很大。



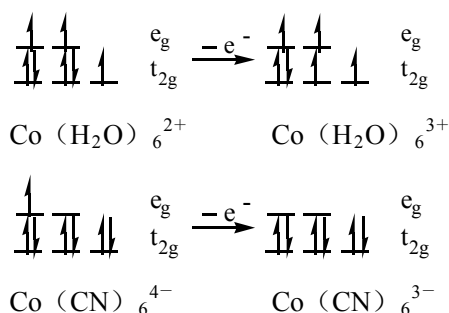
2、从配合物稳定性看。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 反馈键较 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 强，但正负离子间静电引力前者弱于后者。综合结果是， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 稳定常数比 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 大，但相差不是很大。由于 $K_{\text{稳}}^\circ[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]/K_{\text{稳}}^\circ[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ 与 $K_{\text{稳}}^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}]/K_{\text{稳}}^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}]$ 相差不大，因此 $E^\circ[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ 与 $E^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}]$ 相差不大。在 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 中 Co^{2+} 有一个高能量电子，使 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 能量比 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 高许多，因而 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 的稳定常数比 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 小得多，造成电极电势 $E^\circ[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ 与 $E^\circ[\text{Co}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Co}(\text{CN})_6^{2+}]$ 相差甚大。

(二) 按晶体场理论讨论

1、从失电子过程看， $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 均失去低能量轨道 t_{2g} 电子变为 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，失去一个电子时所需能量相差不大，因而 $E^\circ[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}]$ 与 $E^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}]$ 相差不大：



但对钴配合物而言， $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 变为 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 时失去的是低能量 t_{2g} 轨道电子，而 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 变为 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 时失去的却是高能量 e_g 轨道的电子。 CN^- 为强场，使 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 中心离子 Co^{2+} 的分裂能很大，因而 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 很容易失去 e_g 轨道的高能量电子。因 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 失去低能量轨道的电子很难而 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 失去高能量轨道电子很容易，故 $E^\circ[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ 与 $E^\circ[\text{Co}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Co}(\text{CN})_6^{2+}]$ 相差甚大：



2、从晶体场稳定化能看。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 晶体场稳定化能为，晶体场稳定化能为 $2.4 \Delta_{\text{Fe}^{2+}}$

$-2P$ ， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 晶体场稳定化能为，晶体场稳定化能为 $2.0 \Delta_{\text{Fe}^{3+}} - 2P$ ，其中 Fe^{2+}

的分裂能 $\Delta_{\text{Fe}^{2+}}$ 比的 Fe^{3+} 分裂能 $\Delta_{\text{Fe}^{3+}}$ 略小，加之 Fe^{2+} 与 CN^- 间反馈键略强于与 Fe^{3+} 与

CN^- 间反馈键。总的结果是 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 晶体场稳定化能相差不大。而

$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 与 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 晶体场稳定化能相差却很大： $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 晶体场稳定化能为

$1.8 \Delta_{\text{Co}^{2+}} - P$ ， $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 晶体场稳定化能为 $2.4 \Delta_{\text{Co}^{3+}} - 2P$ 。由于在 CN^- 强场中，

Co^{3+} 的分裂能比 Co^{2+} 的分裂能大得多，故而 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 晶体场稳定化能比 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$

大得多。总的结果是， $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 晶体场稳定化能与 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 晶体场稳定化能的

差值与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 晶体场稳定化能的差值相差不大，结果是 $E^\circ[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ 与 $E^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}]$ 相差不大； $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 晶体场稳定化能的差值与 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 晶体场稳定化能的差值

相差甚大，则使 $E^\circ[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ 与 $E^\circ[\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{2-}]$ 相差甚大。

9.22 由稳定化能的计算可知，除弱场中的 d^0 、 d^5 、 d^{10} 无论在强场或在弱场中，稳定化能的顺序为：平面正方形>八面体>四面体。故由相同金属离子和相同配体构成的配离子的稳定性应有平面正方形>八面体>四面体。

由于八面体配离子可以形成6个配键，故实际情况是八面体配离子更为稳定，而只有当平面正方形与八面体的CFSE的差值最大时，才有可能形成正方形配离子，由

计算知：只有弱场中的 d^4 、 d^9 型离子以及强场下的 d^8 型离子才是差值最大的情况。

故这三种类型离子容易形成平面正方形配合物。

比较八面体和四面体的稳定化能可以看出，只有 d^0 、 d^{10} 、及 d^5 （弱场）时二者才相等，因此这三种组态的配离子在适合的条件下才能形成四面体型配合物。

9.23 根据晶体场理论： $\text{Mn}^{2+}(d^5)$ 在八面体场中，高自旋组态是 $d_x^2 d_y^2$ ，电子从能量较低的

d_x 跃迁到能量较高的 d_y 能级时，其自旋方向要发生改变，这种跃迁是自旋禁阻的，

发生这种跃迁的几率很小，对光的吸收很弱，所以 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子几乎无色。

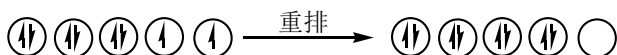
9.24 四个能级

9.25 ZnCl_4^{2-} 中， Zn^{2+} 电子构型为 $3d^{10}$ ，只能采取 sp^3 杂化， ZnCl_4^{2-} 构型为四面体。

NiCl_4^{2-} 中， Ni^{2+} 电子构型为 $3d^8$ ，但 Cl^- 为弱配体，d电子不发生重排，故 Ni^{2+} 采取 sp^3 杂化， NiCl_4^{2-} 为四面体结构。

CuCl_4^{2-} 中， Cu^{2+} 电子构型为 $3d^9$ ，按晶体场理论的结果，由于Jahn-Teller效应，拉长的八面体中轴向的二个 Cl^- 与中心离子作用太弱而失去，变为正方形的 CuCl_4^{2-} 。

PtCl_4^{2-} 中， Pt^{2+} 电子构型为 $5d^8$ ，这种正方形场的晶体场稳定化能与八面体场的晶体场稳定化能差值最大， PtCl_4^{2-} 采取正方形结构，可获取更多的晶体场稳定化能。同时，Pt为第六周期元素，其 $5d$ 轨道较为扩展，与配体的斥力大，分裂能 Δ 值大。由于 Δ 较大，使 Cl^- 配体相当于强场配体，中心离子的d⁸电子发生重排：



因此，在 PtCl_4^{2-} 中， Pt^{2+} 采取 dsp^2 杂化，生成内轨型配合物，为平面正方形结构。

9.26 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 为蓝色；随着溶液浓度增大， Cl^- 浓度相应增大，可与 Cu^{2+} 形成 CuCl_4^{2-} 配离子，而 Cl^- 是比 H_2O 弱的场，因此形成的 CuCl_4^{2-} 配离子吸收的可见光波长较大，显示出绿色？？？？？？？？？？？？

9.27 CuSO_4 ： SO_4^{2-} 场很弱，分裂能 Δ 很小，电子在d—d跃迁时不吸收可见光而吸收红外光。因吸收的光不在可见光范围内，因而 CuSO_4 显白颜色。

CuCl_2 ： Cl^- 晶体场使分裂能 Δ 值大小恰好在可见光能量范围内，d—d跃迁时电子吸收可见光，因而 CuCl_2 显颜色。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ：配合物应写成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，晶体场为 H_2O 而不是 SO_4^{2-} 。 Cu^{2+} 在 H_2O 场中分裂能 Δ 大小也恰好在可见光范围内，发生d—d电子跃迁而使 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 显色。

9.28 Hg^{2+} 电子构型为 $5d^{10}$ ， HgI_4^{2-} 配离子中，电子没有d—d跃迁。由于 Hg^{2+} 与I⁻靠配位键结合，键较弱，电荷跃迁较难，因而 HgI_4^{2-} 为无色。

HgI_2 中，Hg与I靠共价键结合， Hg^{2+} 强的极化能力和I⁻较大的变形性使电荷跃迁很容易进行，因而 HgI_2 有较深的颜色。

9.29 Fe^{3+} 为硬酸，故它与硬碱 F^- 形成的 FeF_6^{3-} 配离子比与软碱的 SCN^- 形成的 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 配离子更为稳定

9.30 设 AgBr 的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 则 $[\text{Br}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}^\circ}{x} \quad [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1.0 - 2x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

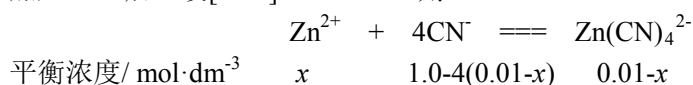
$$\text{由 } K_s^\circ = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{x}{\frac{K_{sp}^\circ}{x} \times (1.0 - 2x)^2}$$

$$\text{得方程 } 10^{13.46} = \frac{x}{\frac{5 \times 10^{-13}}{x} \times (1.0 - 2x)^2} \quad x = 0.17 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

9.31 $\text{pH}=1.0$, $[\text{H}^+]=0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Zn}^{2+}]=0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_{sp}^\circ(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.01 \times \frac{K_1^\circ K_2^\circ [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = K_1^\circ K_2^\circ [\text{H}_2\text{S}]$$

加入KCN后, 设 $[\text{Zn}^{2+}]=x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 则



$$K_s^\circ = \frac{0.01-x}{x[1.0-4(0.01-x)]^4} \quad \text{得到 } x = 2.35 \times 10^{-19}, \text{ 即 } [\text{Zn}^{2+}] = 2.35 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{sp}^\circ(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2.35 \times 10^{-19} \times \frac{K_1^\circ K_2^\circ [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$K_1^\circ K_2^\circ [\text{H}_2\text{S}] = 2.35 \times 10^{-19} \times \frac{K_1^\circ K_2^\circ [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \quad \text{可得 } [\text{H}^+] = 4.85 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{ pH}=9.31$$

9.32 $\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$, 标准状态时, $[\text{Au}(\text{CN})_2^-] = [\text{CN}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{则有 } K_s^\circ[\text{Au}(\text{CN})_2^-] = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{1}{[\text{Au}^+]}$$

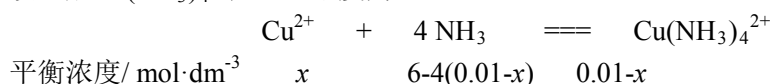
$$E^\circ[\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}] = E^\circ[\text{Au}^+/\text{Au}] + 0.059 \lg [\text{Au}^+] = 1.69 + 0.059 \lg \frac{1}{K_s^\circ} = -0.57(\text{V})$$

9.33 $\Phi_{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}^\circ = \Phi_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^\circ + 0.059 \lg \frac{\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{K_{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})}^\circ [\text{CN}^-]^6}}{\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{K_{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}^\circ [\text{CN}^-]^6}} = 0.771 + 0.059 \lg \frac{1.0 \times 10^{35}}{1.0 \times 10^{42}} = 0.358(\text{V})$

$$\Phi_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\circ = 0.535 \text{ V}$$

$$\Phi_{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}^\circ < \Phi_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\circ \quad \text{故 } \text{I}^- \text{ 不被氧化}$$

9.34 设生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 后 Cu^{2+} 浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



$$2.09 \times 10^{13} = \frac{0.01-x}{x[6-4(0.01-x)]^4} \quad \text{得 } x = 3.79 \times 10^{-19}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 3.79 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$Q = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 3.79 \times 10^{-19} \times 0.01^2 = 3.79 \times 10^{-23}$$

$$Q < K_s^\circ \quad \text{因而无} \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{沉淀生成}$$

$$9.35 \quad \varphi_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu})}^\circ = \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{K_s^\circ [\text{NH}_3]^4} = 0.771 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{4.68 \times 10^{12} \times 5^4} = 0.065(\text{V})$$

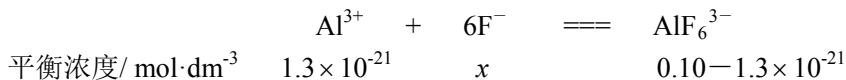
$$\varphi_{(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn})}^\circ = \varphi_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{K_s^\circ [\text{NH}_3]^4} = -0.7628 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{2.9 \times 10^9 \times 5^4} = -1.124(\text{V})$$

$$E^\circ = 0.065 - (-1.124) = 1.189(\text{V})$$

$$9.36 \quad \text{pH}=10, [\text{OH}^-]=10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{若不产生} \text{Al}(\text{OH})_3 \text{沉淀, 溶液中} \text{Al}^{3+} \text{的浓度应低于}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_{sp}^\circ}{[\text{OH}^-]^3} = 1.3 \times 10^{-33} / (10^{-4})^3 = 1.3 \times 10^{-21} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

设平衡体系中 F^- 浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



$$6.9 \times 10^{19} = \frac{0.1 - 1.3 \times 10^{-21}}{1.3 \times 10^{-21} \times x^6} \quad \text{得 } x = 1.02$$

所需NaF最低浓度为 $1.02 + 6 \times 0.10 = 1.62 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

$$9.37 \quad \varphi_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+)}^\circ = \varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)}^\circ + 0.059 \lg \frac{\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{K_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})}^\circ [\text{NH}_3]^4}}{\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{K_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+)}^\circ [\text{NH}_3]^2}} = 0.153 + 0.059 \lg \frac{10^{10.86}}{10^{13.32}} = 0.008(\text{V})$$

$$\text{查得 } \varphi_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu})}^\circ = -0.120(\text{V})$$

$$\varphi_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu})}^\circ < \varphi_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+)}^\circ \quad \text{故 } \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \text{ 不会发生歧化反应}$$

$$\varphi_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)}^\circ = 0.153(\text{V}) \quad \varphi_{(\text{Cu}^+/\text{Cu})}^\circ = 0.521(\text{V})$$

$$\varphi^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)} < \varphi^\circ_{(\text{Cu}^+/\text{Cu})}$$

故 Cu^+ 发生歧化反应

$$9.38 \quad \varphi^\circ_{(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+})} = \varphi^\circ_{(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})} + 0.059 \lg \frac{\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{K^\circ_{(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+})} [\text{NH}_3]^6}}{\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{K^\circ_{(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+})} [\text{NH}_3]^6}} = 1.808 + 0.059 \lg \frac{10^{5.11}}{10^{35.2}} = 0.033(\text{V})$$

$$\varphi^\circ_{(\text{O}_2/\text{OH}^-)} = 0.401\text{V}$$

$$K^\circ = 10^{nE/0.059} = 10^{4 \times (0.401 - 0.033) / 0.059} = 8.9 \times 10^{24}$$

在此缓冲溶液中 $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$ 则有 $\text{pH} = 9.26$ $[\text{OH}^-] = 10^{-4.74} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\varphi = 0.401 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]} = 0.672 \text{ (V)}$$

$E = 0.672 - 0.033 = 0.639(\text{V})$ 反应可以发生

$$9.39 \quad (1) \quad E^\circ(\text{FeF}_6^{3-}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \lg \{[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]\}$$

$$= 0.77 + 0.059 \lg [1/K_s^\circ(\text{FeF}_6^{3-})] = 0.77 + 0.059 \lg \frac{1}{1.1 \times 10^{12}} = 0.06(\text{V})$$

$E^\circ(\text{FeF}_6^{3-}/\text{Fe}^{2+}) < E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$, 无氧化还原反应发生

$$(2) \quad E^\circ(\text{Fe}(\text{SCN})_5^{3-}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \lg [1/K_s^\circ]$$

$$= 0.77 + 0.059 \lg \frac{1}{2.6 \times 10^6} = 0.39(\text{V})$$

$E^\circ(\text{Fe}(\text{SCN})_5^{3-}/\text{Fe}^{2+}) > E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$, 能发生氧化还原反应

$$(3) \quad E^\circ(\text{Fe}(\text{SCN})_5^{3-}/\text{Fe}^{2+}) < E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) , \text{ 不能发生氧化还原反应}$$

9.40

第十章 卤族元素

习 题

- 10.1 实验室中可以用三种氧化剂 MnO_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 氧化盐酸制备氯气，试从电极电势分析三种方法的区别。
- 10.2 Cl 的电子亲和能大于 F ， Cl_2 的氧化能力却比 F_2 弱，为什么？
- 10.3 I_2 在水、四氯化碳和淀粉溶液中的颜色有何不同？为什么？
- 10.4 以卤水为主要原料制备单质 Br_2 。写出有关的化学反应方程式。
- 10.5 工业上如何制备单质 F_2 ？为什么既不解 HF 也不电解熔融 KF ，而是电解两者的混合物？通常电解质的组成如何？
- 10.6 工业上如何由卤水制备单质 I_2 ？写出有关的化学反应方程式。
- 10.7 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 与水的反应随溶液 pH 的变化有何不同？写出有关的化学反应方程式。
- 10.8 为什么单质 Br_2 和 I_2 在 CCl_4 中的溶解度远大于在 H_2O 中的溶解度？
- 10.9 溴能从碘离子溶液中取代出碘，碘又能从溴酸盐溶液中取代出溴，两者有无矛盾，为什么？
- 10.10 为什么单质 I_2 在 KI 溶液中的溶解度比在纯 H_2O 中的溶解度大？
- 10.11 将氯水滴加到含 CCl_4 的 Br^- 、 I^- 离子混合溶液中会产生什么现象？写出有关的化学反应方程式。
- 10.12 目前工业上主要采用什么方法生成氢氟酸、盐酸和氢溴酸？如果用 H_2 和 Br_2 直接燃烧法生产 HBr 而又不降低 HBr 的产率，实际生产中应采取什么措施？
- 10.13 常见的难溶金属卤化物有哪些？
- 10.14 为什么银能从氢碘酸中置换出氢气，铜能从浓盐酸中置换出氢气？
- 10.15 分别用 HF 气体和氢氟酸溶液腐蚀玻璃，结果是否相同？说明原因并写出有关的化学反应方程式。为什么不能用玻璃容器盛放 NH_4F 溶液？
- 10.16 一般弱酸的电离度随溶液浓度的增大而降低，但浓氢氟酸的电离度却大于稀溶液，为什么？
- 10.17 如何理解氢卤酸的酸强度从氢氟酸到氢碘酸逐渐增大的规律？

- 10.18 HgCl_2 、 HgBr_2 、 HgI_2 的颜色、水溶性如何变化？为什么？
- 10.19 有文献报道 ClO_2 消毒自来水的效率是 Cl_2 的 2.63 倍，如何理解？工业常用什么方法制备 ClO_2 ？写出有关的化学反应方程式。
- 10.20 KClO_3 固态受热，在 360°C 时出现一吸热过程， 500°C 时出现一放热过程， 580°C 时再次放热并显著失重， 770°C 时又发生一吸热过程。请加以解释。
- 10.21 工业有几种制造氯酸钾的方法？说明反应原理。并比较它们的优缺点。
- 10.22 实验室加热分解 KClO_3 制备 O_2 ，为什么要加入 MnO_2 作催化剂？如果不加 MnO_2 结果如何？
- 10.23 九十年代中国发生特大洪水时，灾民常用漂白粉进行饮用水的杀菌消毒，但有些漂白粉已经失效。为什么漂白粉久置于空气中（特别是潮湿的空气中）会失效呢？
- 10.24 有一白色固体，可能是 KI 、 CaI_2 、 KIO_3 、 BaCl_2 中的一种或两种的混合物。根据下列事实判明固体的确切组成。
- (1) 将白色固体溶于水得无色溶液；
 - (2) 将上述溶液用稀硫酸酸化，有白色沉淀生成，同时溶液变为黄色，再加入淀粉后溶液变蓝；
 - (3) 向上述蓝色溶液中加入烧碱溶液，蓝色消失，但仍有白色沉淀存在。
- 10.25 回答下列问题：
- (1) 什么叫互卤化物？互卤化物的组成决定于哪些因素？
 - (2) 什么是多卤化物？多卤化物的热分解有什么规律？为什么 F 难以存在于多卤化物中？
 - (3) 什么是拟卤素？常见的拟卤素有哪些？它们与卤素都有哪些相似性？
 - (4) 向溴水中通入 Cl_2 能否将 Br_2 氧化成 HBrO_3 ？
 - (5) 食用加碘盐中加的是碘的什么化合物？
- 10.26 根据元素电势图计算说明：

(1) 在标准酸溶液中 Cl_2 将 Br^- 最终氧化成什么产物?

(2) 在标准碱溶液中 Cl_2 将 Br^- 最终氧化成什么产物?

10.27 完成并配平下列化学反应方程式:

(1) $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$

(2) $\text{FeBr}_2 + \text{Cl}_2 (\text{过量}) \rightarrow$

(3) $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) \rightarrow$

(4) $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) \rightarrow$

(5) $\text{I}_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{加热}} \rightarrow$

(6) $\text{AgI} + \text{Zn} \rightarrow$

(7) $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{CO} \rightarrow$

(8) $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow$

(9) 用含有铁屑的 FeCl_2 溶液除去废气中的 Cl_2 ;

(10) Cl_2 长时间通入 KI 溶液中;

(11) 用氢碘酸处理 CuO ;

(12) NaClO 加入 MnSO_4 溶液中。

10.28 完成下列制备过程, 并写出有关的化学反应方程式。

(1) 由盐酸制高氯酸;

(2) 由食盐制高氯酸钾;

(3) 由溴化钾制高溴酸;

(4) 有单质碘制高碘酸。

10.29 将一常见的易溶于水的钠盐 A 与浓硫酸混合后加热得无色气体 B。将 B 通入酸性高锰酸钾溶液后有黄绿色气体 C 生成。将 C 通入另一钠盐 D 的水溶液中则溶液变黄、变橙、最后变为红棕色, 说明有单质 E 生成。向 E 中加入氢氧化钠溶液得无色溶液

F, 当酸化该溶液时又有 E 出现。请问 A、B、C、D、E、F 各为何物质? 写出有关的化学反应方程式。

10.30 今有白色钠盐晶体A和B, 均易溶于水。A的水溶液呈中性, B的水溶液呈碱性。A溶液与FeCl₃溶液作用, 溶液呈棕色。A溶液与AgNO₃溶液作用, 有黄色沉淀析出。晶体B与浓盐酸反应, 有黄绿色气体产生, 此气体同冷NaOH溶液作用, 可得到含B的溶液。向A溶液中开始滴加B溶液时, 溶液呈红棕色; 若继续滴加过量的B溶液, 则溶液的红棕色消失。请问A、B各为何物? 写出有关的反应方程式。

习题解答

10.1 解: 实验室常见制备Cl₂三种方法的方程式如下:



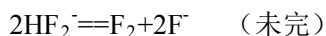
查电极电势得: $E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1.51\text{V}$, $E^\circ \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+} = 1.23\text{V}$, $E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33\text{V}$, $E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1.3596\text{V}$, 由此可知, 在标准状况下, 只有KMnO₄能与盐酸反应制备Cl₂, 而MnO₂, K₂Cr₂O₇则不可。所以, MnO₂, KMnO₄要制备Cl₂必须在加热条件下, 与浓盐酸反应。因为由Nernst方程, $E = (RT/NF) / \ln ([\text{O}]/[\text{R}])$, $E \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+} = E^\circ \text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+} + (RT/2F) \ln \{[\text{H}^+]^4/[\text{Mn}^{2+}]\text{P}_{\text{Cl}_2}\}$, $E \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} + (RT/6F) \ln \{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]\}$, 故提高温度和增加[H⁺]有利于增大电极电势, 促进反应。

10.2 解: 氟的半径特殊的小, 因而其F⁻的电子密度较大, 生成氟离子时, 放出的能量较少。F₂比Cl₂活泼, 原因是F半径小, 氟离子非键电子之间斥力较大而使F₂解离能比Cl₂小, 氟化物的晶格能比氯大, 能量更低。其次, 在水溶液中, F⁻的水合热比Cl⁻大的多。

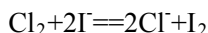
10.3 解: I_2 溶解在 CCl_4 中无溶剂合作用, 呈现 I_2 蒸气分子的颜色; I_2 溶解在苯中, 由于形成了溶剂合物, 呈现溶剂分子的颜色。

10.4 解: 氯气氧化卤水中溴离子, 其方程式为: $Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2$

10.5 解: 采用中温电解法。电解质是 3 份 KHF_2 、2 份无水 HF 。反应式为:



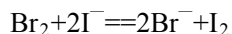
10.6 解: 氯气通入卤水中直接氧化碘离子, 方程式如下:



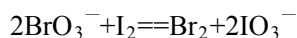
10.7 解:

10.8 解: 由于 Br_2 和 I_2 都是非极性分子, CCl_4 为非极性溶剂, H_2O 为极性溶剂。由相似相溶原理, Br_2 和 I_2 当然易溶于 CCl_4 中, 而不易溶于 H_2O 。

10.9 解: $E^\circ (Br_2/Br^-) \gg E^\circ (I_2/I^-)$, 因此 Br_2 能从 I^- 溶液中置换出 I_2



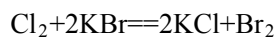
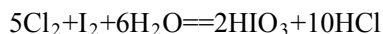
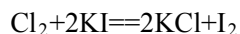
$E^\circ (BrO_3^-/Br_2) \gg E^\circ (IO_3^-/I_2)$, 因此, I_2 能从 $KBrO_3$ 溶液中置换出 Br_2



所以, 本题说法并不矛盾。

10.10 解: I_2 以分子状态存在, 在中歧化部分很少, 按相似相溶原理, 非极性的 I_2 在水中溶解度很小。但 I_2 在 KI 溶液中与 I^- 相作用生成 I_3^- 离子, 此离子在水中的溶解度很大, 故 I_2 易溶于 KI 溶液。

10.11 解: 溶液先变黄或橙, 又变浅至无色, 最后又变成黄或橙。



10.12 目前工业上主要采用什么方法生成氢氟酸、盐酸和氢溴酸? 如果用 H_2 和 Br_2 直接燃烧法生产 HBr 而又不降低 HBr 的产率, 实际生产中应采取什么措施?

10.13 解：常见难溶金属卤化物有： AgCl , AgBr , AgI , CaF_2 等。

10.14 解：

10.15 解：用氢氟酸和氟化氢刻蚀玻璃效果不同，氟化氢气体与玻璃反应后得到表面粗糙的毛玻璃，反应方程式为： $\text{SiO}_2 + 4\text{HF}_{(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_{4(\text{g})}$

氢氟酸与玻璃反应后，玻璃表面仍然光滑，其反应方程式为： $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SiF}_{6(\text{aq})}$ 。

10. 16 解：在稀的氢氟酸溶液里，存在如下平衡： $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ ， $K = 7.2 \times 10^{-4}$ ，在不太稀的氢氟酸溶液里， HF 是以二分子（ H_2F_2 ）缔合形式存在，有如下平衡： $\text{H}_2\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$ ， $K = 5$ ，此平衡常数已比在稀溶液里大的多。

在浓的氢氟酸里，由于 H_2F_2 浓度增大，上述平衡向移动， H^+ 的浓度随着增大，故浓的氢氟酸酸性比稀的氢氟酸酸性强。

10. 17

10. 18 解： HgCl_2 （白色） HgBr_2 （白色） HgI_2 （红色）

颜色变深，溶解度变小

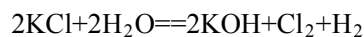
当阳离子相同时，随阴离子半径增大，阴离子的变形性增加，相互极化作用增强，化合物中离子键向共价键过渡的趋势增加，故在水中的溶解度变小，颜色加深。

10. 19

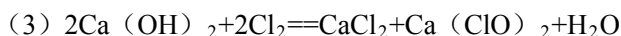
10. 20

10. 21 解：（1） $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightleftharpoons 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

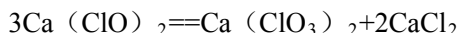
（2）电解 KCl 热溶液：



生成的 Cl_2 进一步与 KOH 反应而生成 KClO_3 。



由于反应产生大量热，生成的次氯酸钙歧化成氯酸钙

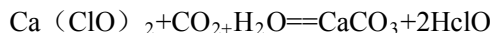


优缺点：

- a) 操作简便，但产卤素率不高（原料利用不充分），又因 KOH 比较昂贵，因此生成的成本较高。
- b) 是一个好方法。生产的成本较低，反应生成的 KCl 可反复利用。
- c) 虽过程较复杂，但可与农药厂联合合理使用在生产含氯杀虫农药过程中过剩的废气，以充分利用资源，减少污染。

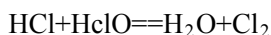
10. 22 解：MnO₂作为催化剂可加快放出O₂的速度，如不用MnO₂则KClO₃分解放出O₂的速度极慢。

10. 23 解：漂白粉中的有效成分是Ca(ClO)₂，在空气中易吸收CO₂生成HClO



HClO很不稳定，易分解放出O₂：2HClO $\rightleftharpoons$ 2HCl+O₂

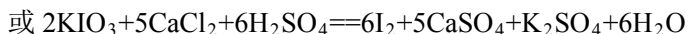
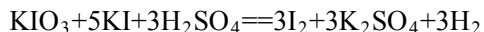
此外，生成的HCl与Ca(ClO₂)作用产生Cl₂也消耗漂白粉的有效成分。



漂白粉中往往含有CaCl₂杂质，吸收CO₂的Ca(ClO)₂也与CaCl₂作用：



10. 24 答：由(2)加入少量稀硫酸后，溶液变黄，遇淀粉立即变蓝，说明有碘单质生成：



溶液中有白色沉淀，可能有CaSO₄或BaSO₄。

由(3)当溶液加入 NaOH 呈碱性后，兰色消失。这是因为下列反应发生：



综合分析，四种物质都可能存在，但由于只要求存在一种或两种物质，故该白色固体只能是 CaI_2 ， KIO_3 的混合物。

10. 25 答：（1）由两种卤素组成的化合物叫卤素互化物。它们分子由一个较重的卤原子和奇数个较轻的卤原子构成。互化物组成的影响因素有：重原子与轻原子的半径之比，轻、重原子的电负性之差。较重原子位于分子中心，较轻的卤原子与其键合，每个分子中含较轻卤原子个数随半径比 $r_{\text{较大}}/r_{\text{较小}}$ 的增大而增大。中心卤原子的氧化数决定于互相化合的卤原子的电负性之差，当电负性相差相当大时，中心卤原子的氧化数可以很高。

（2）由半径较大的碱金属与卤素原子形成的化合物，如 KI_3 ， KICl_2 ， KICl_4 ， CsIBr_2 ，叫多卤化物。多卤化物的热分解倾向于生成晶格更稳定的物质，例如 CsICl_2 分解后生成 CsCl ，而不是 CsI 。由于氟化物的晶格相当稳定，故碱金属的多卤化物中一般没有氟。¹

（3）某些负一价的阴离子在形成离子化合物或共价化合物时，表现出与卤素离子相似的性质。在自由状态时，其性质与卤素单质很相似，故称之为拟卤素。常见的拟卤素有： $(\text{CN})_2$ ， $(\text{SCN})_2$ ， $(\text{OCN})_2$ 。拟卤素与卤素相似性表现在以下几个方面：

- a) 游离状态皆有挥发性。
- b) 与氢形成酸，除氢氰酸以外多数酸性较强。
- c) 与金属化合物成盐。与卤素相似，它们的银、汞（I）、铅（II）盐均溶于水。
- d) 与碱、水作用也和卤素相似。
- e) 形成与卤素类似的络合物，如： $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ， $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ 。
- f) 拟卤素离子与卤离子一样也具有还原性。

（4）向溴水中通入氯气有 HBrO_3 产生。因为由电极电势 $E^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 1.51\text{V}$ ，

$E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$ 可以看出在标准状况下， Cl_2 不能氧化 Br_2 。但在溴水中， Br_2 歧化

的部分很少,溶液的pH较大,即在溴水中 $[\text{H}^+]$ 很小,实际 $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) \gg E(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2)$,氯水能够氧化 Br_2 成为 HBrO_3 ,但生成的 HBrO_3 浓度不大。

d) 食盐中加的碘为 KIO_3 。

10. 26 解: 由 10.25 题可知,在标准酸溶液中, Cl_2 将 Br^- 氧化成 Br_2 ; 在碱性溶液中

10. 27 解: (1) $8\text{KClO}_3 + 24\text{HCl} \rightleftharpoons 9\text{Cl}_2 + 8\text{KCl} + 6\text{ClO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$

(2) $2\text{FeBr}_2 + 3\text{Cl}_2 (\text{过量}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3 + 2\text{I}_2$, $\text{Br}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$

(3) $2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) $8\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

(5) $3\text{I}_2 + 6\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaIO}_3 + 5\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$

(6) $\text{AgI} + \text{Zn} \rightleftharpoons$

(7) $\text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 5\text{CO}_2$

(8) $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons$

(9) $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$, $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}$

(10) $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{I}_2$, $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$

(11) $\text{HI} + \text{CuO} \rightleftharpoons$

(12) $\text{NaClO} + \text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons$

10. 28 解: (1) 制备 HClO_4

$\text{HCl} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{KOH}$

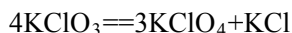
$3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightleftharpoons \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

$4\text{KClO}_3 \rightleftharpoons 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$

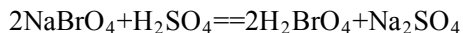
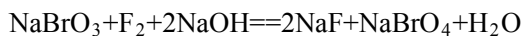
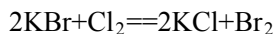
$\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{KHSO}_4 + \text{HClO}_4$

(2) 制备 KClO_4

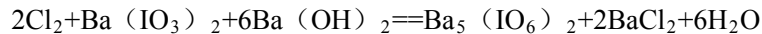
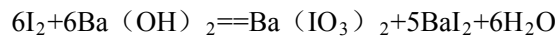
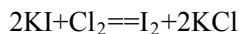
$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$



(3) 制备 HBrO_4

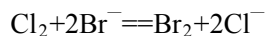
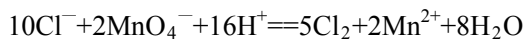
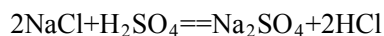


(4) 制备 H_5IO_6



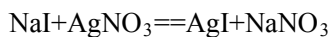
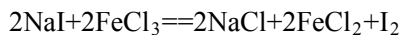
10. 29 解: A: NaCl , B: HCl , C: Cl_2 , D: NaBr , E: Br_2 , F: NaBr 和 NaBrO_3 。

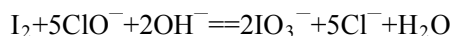
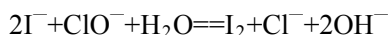
有关的方程式:



10. 30 解: A: NaI B: NaClO_3

有关方程式为:





第十一章 氧族元素

习 题

- 11.1 氧和硫各有哪些同素异形体？根据化学键理论解释 O_2 和 O_3 的成键情况、结构和性质区别。
- 11.2 大气臭氧层对地球有什么保护作用？哪些物质会破坏大气臭氧层？应采取什么措施保护大气臭氧层？
- 11.3 为什么在雷雨天气雨水常会有一种腥臭味？
- 11.4 将臭氧通入酸化的淀粉碘化钾溶液，结果如何？写出有关的化学反应方程式。
- 11.5 氧化物可由哪些方法制备？举例说明。
- 11.6 说明下列氧化物的酸碱性。
- | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|---------------|------------------------|-------------------------|
| Li_2O | Na_2O | BeO | BaO | Al_2O_3 | Cr_2O_3 | CO | NO | SiO_2 | Mn_2O_7 |
| CrO_3 | N_2O_5 | Cl_2O_7 | N_2O_3 | FeO | CuO | SnO | CO_2 | P_2O_5 | SO_2 |
- 11.7 根据杂化轨道理论说明 H_2O_2 的成键情况和结构。
- 11.8 从保护环境角度出发，用 H_2O_2 作氧化还原剂有什么好处？试举例说明。
- 11.9 目前工业上主要用什么方法制备过氧化氢？
- 11.10 影响过氧化氢稳定性的因素有哪些？如何储存过氧化氢溶液？
- 11.11 已知 O_2F_2 结构与 H_2O_2 相似，但 O_2F_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 的键长（121pm）比 H_2O_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 的键长（148pm）短，请说明 O_2F_2 的成键情况和结构，并解释二个化合物中 $\text{O}-\text{O}$ 键长不同的原因。

- 11.12 为什么硫化氢水溶液不能久置？为什么长期放置 Na_2S 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 颜色会变深？
- 11.13 常见金属硫化物的颜色如何？
- 11.14 常见的金属硫化物中，哪些易溶于水？哪些可溶于稀盐酸？哪些可溶于浓盐酸？哪些可溶于硝酸溶液？哪些可溶于王水？
- 11.15 某溶液含有 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} ，起始浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。常温常压下向溶液中通入 H_2S 达饱和，欲使三种离子达到完全分离，应如何控制溶液酸度？
- 11.16 根据化学键理论说明 SO_2 和 SO_3 的成键情况和结构。
- 11.17 试比较 H_2O 、 Na_2O 、 Na_2O_2 与 H_2S 、 Na_2S 、 Na_2S_2 的性质异同。
- 11.18 向某溶液中加入酸的白色乳状S和 SO_2 气体。问原溶液中可能含有哪些硫的化合物？
- 11.19 向某溶液中加入酸的白色乳状S，但无 SO_2 气体产生。问原溶液中可能含有哪些含硫的化合物？
- 11.20 SO_2 的漂白性能与 Cl_2 的漂白性能有何不同？
- 11.21 H_2SO_3 是一中强酸，为什么其水溶液却显弱酸性？
- 11.22 工业 Na_2SO_3 产品常因空气中 O_2 的氧化而含有少量的 Na_2SO_4 。设计实验分别检出样品中的 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 。
- 11.23 少量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和 AgNO_3 溶液反应生成白色沉淀。沉淀随即变为棕色，最后变为黑色。写出有关的化学反应方程式。如果过量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 AgNO_3 溶液反应，结果如何？
- 11.24 向某含硫化合物的溶液中加入少量硫粉并不断搅拌，不久硫粉即消失。原溶液中可能含有 S^{2-} 或 SO_3^{2-} ，或者同时含有 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 。设计实验判断溶液中究竟含有什么离子？
- 11.25 写出下列物质的化学式。
- 焦硫酸钠；过一硫酸；过二硫酸钾；连四硫酸钠；过硫化钠；保险粉；芒硝；海波；摩尔盐；皓矾；闪锌矿；辰砂；方铅矿；重晶石；明矾；石膏。

- 11.26 如何除去工业废气中的 SO_2 ?
- 11.27 根据 HBrO_4 (H_2SeO_4) 的酸性和 HClO_4 (H_2SO_4) 相似, 但前者的氧化性强于后者, 推断并比较 H_3PO_4 和 H_3AsO_4 的酸性及氧化性。查出相应数据进行核对。
- 11.28 将还原剂 H_2SO_3 和氧化剂浓 H_2SO_4 混合后能否发生氧化还原反应? 为什么?
- 11.29 碲酸组成和结构如何? 在碲酸分子中 Te 原子采取什么杂化状态? 试推测碲酸的酸性如何?
- 11.30 现有五瓶无色溶液: Na_2S 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 均失去标签。试加以鉴定, 并写出有关的化学反应方程式。
- 11.31 一无色钠盐溶于水得无色溶液A, 用pH 试纸检验知A溶液显碱性。向A中滴加 KMnO_4 溶液, 则紫红色褪去, 说明A被氧化为B。向B溶液中加入 BaCl_2 溶液得不溶于强酸的白色沉淀C。向A溶液中加入盐酸有无色气体D放出, 将D通入 KMnO_4 溶液则又得到无色的B溶液。向含有淀粉的 KIO_3 溶液中滴加少许A则溶液立即变蓝, 说明有E生成, A过量时蓝色消失得无色溶液F。判断A、B、C、D、E、F各为何物。写出有关的化学反应方程式。
- 11.32 无色溶液A中加入氢碘酸有无色气体B和黄色沉淀C生成。C可部分溶解于 KCN 溶液得无色溶液D。向D中通入 H_2S 时析出黑色沉淀E, E不溶于浓盐酸。若向A中加入 KI 溶液有黄色沉淀F生成, F可全部溶解于 KCN 溶液。试判断A、B、C、D、E、F各为何物。写出有关的化学反应方程式。
- 11.33 有一白色固体钾盐A, 加入无色油状液体B有紫黑色固体C和无色气体D生成。C微溶于水, 但易溶于含A的溶液得棕黄色溶液E。将E分成两份, 一份一种无色溶液F, 另一份通入黄绿色气体G, 都褪色变成无色溶液。溶液F遇酸有乳白色沉淀H产生同时有无色气体I放出。将气体G通入溶液F后, 再加入 BaCl_2 溶液产生难溶于硝酸的白色沉淀J。将气体D通入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液得黑色沉淀K。若将D通入 NaHSO_3 溶液则有乳白色沉淀H析出。判断A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K各为何物。写出有关的

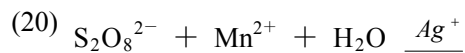
化学反应方程式。

11.34 完成下列制备过程并写出有关的化学反应方程式。

- (1) 由纯碱和硫磺制备大苏打。
- (2) 由黄铁矿制保险粉。
- (3) 由黄铁矿制过二硫酸钾。

11.35 完成并配平下列化学反应方程式。

- (1) 硫化氢通入三氯化铁溶液；
- (2) 过硫化铵溶液加入盐酸；
- (3) 二氧化硒加入亚硫酸溶液；
- (4) 向溴水中通入少量硫化氢；
- (5) 单质碘加入过量双氧水；
- (6) 过氧化钠溶于冷水；
- (7) 过氧化钠溶于热水；
- (8) 臭氧通入氢碘酸溶液；
- (9) 三硫化二铝溶于水；
- (10) 朱砂溶于王水；
- (11) $\text{Ag} + \text{O}_3 \rightleftharpoons$
- (12) $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 + \text{O}_3 \rightleftharpoons$
- (13) $\text{CN}^- + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$
- (14) $\text{Hg} + \text{S} \rightleftharpoons$
- (15) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons$
- (16) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaCrO}_2 + \text{NaOH} \rightleftharpoons$
- (17) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons$
- (18) $\text{HgS} + \text{Na}_2\text{S} \rightleftharpoons$



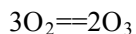
11.36 试比较硫、硒、碲的氢化物、氧化物和含氧酸的性质变化规律。

习题解答

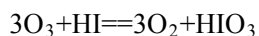
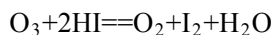
11. 1 解：氧的同素异形体有： O_2 ， O_3 ；硫的同素异形体有： S_8 ， S_2 （未完）

11. 2 解：大气层中的 O_3 在高空约 25km 处，这一层臭氧阻止了太阳的强辐射而使生命体免遭侵害。大气层中还还原性气体污染物如 SO_2 ， H_2S ， CO 和氟利昂会与大气中的 O_3 发生反应，导致大气中 O_3 浓度降低。为防止臭氧层变薄，必须采取措施如限制氟利昂使用，处理工业废气等，切实保护大气。

11. 3 解：雷雨天空气中氧气会由于闪电的放电而生成臭氧，从而产生一股腥味，反应方程式为：



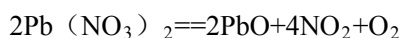
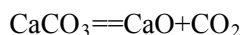
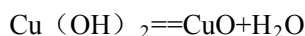
11. 4 解：结果为溶液变蓝并有气体放出，反应方程式为：



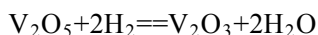
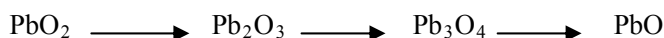
11. 5 解：氧化物的制备方法有：

a) 单质在空气或纯氧中直接化合，可以得到常见氧化态的氧化物，在有限氧气条件下，则得低价氧化物，例如 P_4O_{10} 和 P_4O_6 的生成。

b) 氢氧化物或含氧酸盐的热分解，例如



c) 高价氧化物的热分解或通氢还原，可以得到低价氧化物，例如



d) 单质被硝酸氧化可以得到某些元素的氧化物，这种方法不象上三种方法具有普遍性。例如



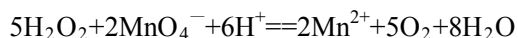
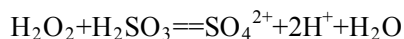
11. 6 解：碱性氧化物有： Li_2O ， Na_2O ， BeO ， Al_2O_3 ， C_2O_3 ， FeO ， CuO

酸性氧化物有： SiO_2 ， MnO_7 ， CrO_3 ， N_2O_5 ， Cl_2O_7 ， N_2O_3 ， CO_2 ， P_2O_5 ， SO_2

中性氧化物有： CO ，（未完）

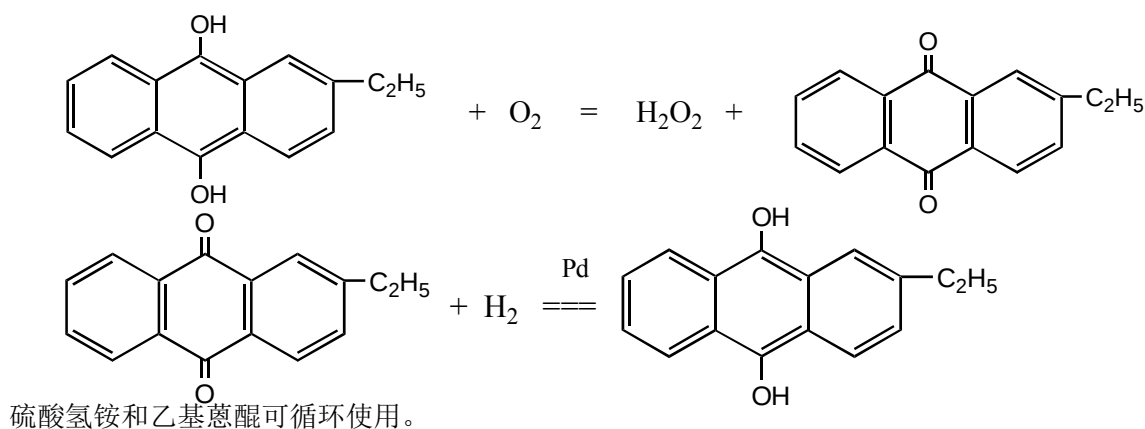
11. 7 解： H_2O_2 分子中的成键作用和 H_2O 分子一样，其中氧原子也是采取不等性的 sp^3 杂化，两个 sp^3 杂化轨道中的单电子一个同氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成 $\text{H}-\text{O}\sigma$ 键，另一个则同第二个氧原子的 sp^3 杂化轨道头对头重叠形成 $\text{O}-\text{O}\sigma$ 键，其它两个 sp^3 杂化轨道中的电子是孤对电子，每个氧原子上的两个孤电子对间的排斥作用，使得 $\text{O}-\text{H}$ 键向 $\text{O}-\text{O}$ 键靠拢，所以 $\angle \text{HOO}$ 小于四面体的值（ 109.5° ）同时也使 $\text{O}-\text{O}$ 键长比计算的单值大。

11. 8 解: H_2O_2 用作氧化还原剂具有独特的优越性, 因为其氧化还原产物都清洁无污染, 例如以下反应:



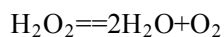
以上两反应 H_2O_2 分别作为氧化剂和还原剂, 其还原和氧化产物分别为 H_2O 和 O_2 , 均不对环境造成污染。

11.9 解: 工业上主要是乙基蒽醌法:



11. 10 解: 影响 H_2O_2 稳定性的因素有: 热, 光, 介质, 重金属离子等。

- a) 热的影响: H_2O_2 在较低温度和高纯度时比较稳定, 若受热到 426K 以上便猛烈以下式分解:



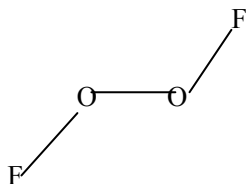
- b) 光的影响: 波长为 320—380nm 的光会促进 H_2O_2 的分解。

- c) 介质的影响: H_2O_2 在碱性介质中的分解速度远比在酸性介质中快。

d) 重金属离子的影响： Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 等都大大加速 H_2O_2 的分解。

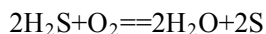
现在，一般在实验室里常把过氧化氢装在棕色瓶内放在阴凉处。有时加一些稳定剂，如微量的 Na_2SnO_3 ， $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 或 8-羟基喹啉等来抑制所含杂质的催化作用。

11. 11 解： O_2F_2 分子结构为：



两个O为 sp^3 杂化，两个O与两个F不在同一平面上。由于F电负性大于O，则O周围的电子密度降低使O有一定的正电性，两个O原子对公用电子对的引力变大，因而 O_2F_2 中的O—O键变短。

11. 12 解：硫化氢水溶液不可久置，因为硫化氢会与空气中的氧气反应，方程式如下：



(未完)

11. 13 解： Ag_2S 、 Bi_2S_3 、 $\beta\text{-CoS}$ 、 CuS 、 FeS 、 Hg_2S 、 $\beta\text{-NiS}$ 、 PbS 均显黑色；

CdS 呈黄色；

HgS 呈红色；

SnS 呈灰色；

MnS 呈肉色； $\beta\text{-ZnS}$ 呈白色。

11. 14 解：常见金属硫化物中， Na_2S 、 K_2S 易溶于水； ZnS 可溶于稀盐酸； MnS ， SnS 可溶于浓盐酸； CuS 可溶于硝酸； HgS 可溶于王水。

11. 15 解:

11. 16 解:

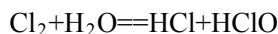
11. 17 解:

11. 18 解: 原溶液中可能含有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 或着含 (未完)

11. 19 解: 原溶液中可能含 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 。

11. 20 解: Cl_2 的漂白性是由于其与水反应生成 HClO , 利用 HClO 的氧化性进行漂白, 反应放

程式为:



SO_2 的氧化性是由于 SO_2 与有色物质化合生成无色物质。

11. 21 解: 亚硫酸是一个二元中强酸, $K_1=1.3 \times 10^{-2}$, $K_2=6.3 \times 10^{-8}$, SO_2 溶于水时, 主要以物理溶解的形式存在, 即简单的水合分子 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2SO_3 的含量很少, 因此, SO_2 水溶液仅显弱酸性。

11. 22 解: 取样品少量加水配成溶液, 向溶液中加入硫氢酸, 如溶液中产生乳白色沉淀, 则说明原样品中含 SO_3^{2-} ; 而后向此溶液中加入酸化的 BaCl_2 溶液, 溶液中产生白色沉淀, 说明原样品中含 SO_4^{2-} 。

11. 23 解:

11. 24 解: 向溶液中加入稀盐酸, 如果有乳白色沉淀产生, 则说明原溶液中同时含有 S^{2-} 和 SO_3^{2-} ; 如果无乳白色沉淀产生, 则说明溶液中只含有 S^{2-} 或 SO_3^{2-} ; (未完)

11. 25 解: 焦硫酸钠: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

海波: $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

过一硫酸: H_2SO_5

摩尔盐: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$

6H₂O

过二硫酸钾: K₂S₂O₈

皓矾: ZnSO₄ 7H₂O

连四硫酸钠: Na₄S₄O₆

闪锌矿: ZnS

过硫化钠: Na₂S₂

辰砂: HgS

保险粉: Na₂S₂O₄

方铅矿: PbS

芒硝: Na₂SO₄ 10H₂O

重晶石: BaSO₄

明矾: KAl(SO₄)₂ 12H₂O

石膏: CaSO₄ 2H₂O

11. 26 解:

11. 27 解: H₃PO₄的酸性比H₃AsO₄强, 氧化性比H₃AsO₄弱。查看电离常数和电极电势:

H₃PO₄为三元酸, 其逐级电离常数分别为:

$$K_1=7.6 \times 10^{-3} \quad K_2=6.3 \times 10^{-8} \quad K_3=4.4 \times 10^{-13}$$

酸性溶液中, 磷酸的标准电极电势是: $E(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_2) = -0.276\text{V}$;

H₃AsO₄也为三元酸, 其逐级电离常数分别为:

$$K_1=6.3 \times 10^{-3} \quad K_2=1.0 \times 10^{-7} \quad K_3=3.2 \times 10^{-12}$$

酸性溶液中, 磷酸的标准电极电势是: $E(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.560\text{V}$

由以上数据可得最初结论。

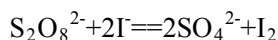
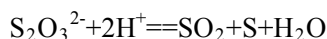
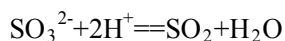
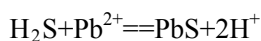
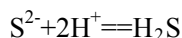
11. 28 解: 不能。因为浓H₂SO₄做氧化剂, 产物为H₂SO₃, H₂SO₃做还原剂, 其氧化产物为H₂SO₄, $E=0$ 。

11. 29 解:

11. 30 解: 分别取少量溶液加入稀盐酸, 产生的气体能使Pb(Ac)₂试纸变黑的溶液为

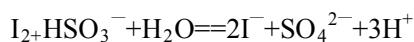
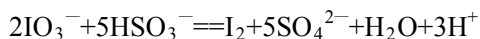
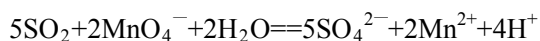
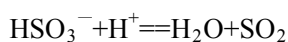
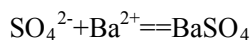
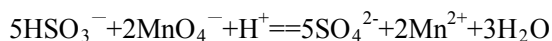
Na₂S；产生有刺激性气体，但不使Pb（Ac）₂试纸变黑的是Na₂SO₃；产生刺激性气体同时有乳白色沉淀产生的溶液是Na₂S₂O₃；无任何变化的是Na₂SO₄和Na₂S₂O₈，将这两种溶液酸化加入KI溶液，有I₂生成的是Na₂S₂O₈溶液，另一溶液为Na₂SO₄。

有关方程式：



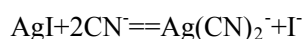
11. 31 解：A：NaHSO₃ B：SO₄²⁻ C：BaSO₄ D：SO₂ E：I₂ F：I⁻

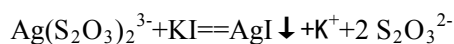
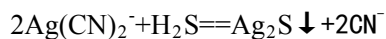
有关方程式为：



11.32 解：A:Ag(S₂O₃)₂³⁻, B:SO₂, C:AgI+S, D:Ag(CN)₂⁻,E:Ag₂S, F:AgI.

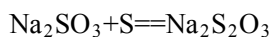
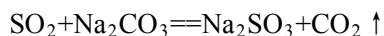
有关方程式为：Ag(S₂O₃)₂³⁻+4HI==AgI↓+2SO₂+2S↓+2H₂O





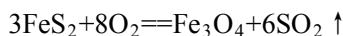
11.33 解:

11.34 解: (1) $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 \uparrow$

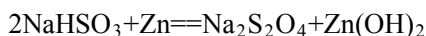


经蒸发、浓缩、冷却即结晶为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

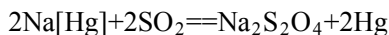
(13) 以黄铁矿制备出二氧化硫:



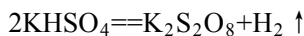
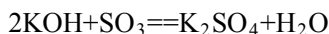
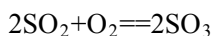
将产生的 SO_2 气体通入烧碱溶液中得 NaHSO_3 , 再用 Zn 还原 NaHSO_3 得保险粉:



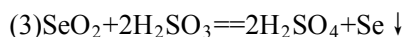
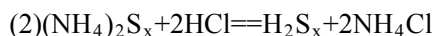
或将干燥的 SO_2 气体与钠汞齐反应, 也得保险粉。



(14) $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow$



11.35 解: (1) $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} \downarrow + 2\text{H}^+$



(15) $4\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$

(16) $5\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 5\text{O}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

- (17) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
- (18) $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NaOH} + \text{O}_2 \uparrow$
- (19) $\text{O}_3 + 2\text{HI} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (20) $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S}$
- (21) $3\text{HgS} + 2\text{HNO}_3 + 12\text{HCl} \rightleftharpoons 3[\text{HgCl}_4]^{2-} + 3\text{S} + 2\text{NO} + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$
- (22) $2\text{Ag} + 2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_2$
- (23) $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 + \text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{CHO}$
- (24) $\text{CN}^- + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{OCN}^- + \text{O}_2$
- (25) $\text{Hg} + \text{S} \rightleftharpoons \text{HgS}$
- (26) $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- (27) $3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaCrO}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{Na}^+$
- (28) $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
- (29) $\text{HgS} + \text{Na}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HgS}_2$

第十二章 氮族元素

习 题

- 12.1 标出下列含氮化合物中N的氧化数： N_2 、 NH_4^+ 、 NCl_3 、 NaNO_2 、 N_2H_4 、 NH_2OH 、 HN_3 、 NO_2 、 N_2O_4 、 NH_4NO_3 、 N_2O 、 Li_3N 、 N_2O_5 。
- 12.2 实验室中如何制备少量的 N_2 、 NH_3 、 NO 、 NO_2 ?
- 12.3 为什么常用 NH_3 而不用 N_2 作为制备含氮化合物的原料?
- 12.4 由同种阴离子形成的铵盐和钾盐有哪些性质相同，有哪些性质不同? 为什么?
- 12.5 为什么N只能形成一种氯化物 NCl_3 ，而P却能形成 PCl_3 、 PCl_5 两种氯化物?

- 12.6 为什么 Bi 常见的氧化态为+3 而不是+5?
- 12.7 如何除去氨中少量的水分?
- 12.8 举例说明铵盐热分解的类型。
- 12.9 分析说明 NH_3 、 N_2H_4 、 NH_2OH 、 N_3H 的酸碱性变化规律。
- 12.10 为什么三甲基胺是三角锥形结构且碱性较强,而三甲硅烷基胺却是平面结构且碱性很弱?
- 12.11 说明 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_5 的成键情况和结构。
- 12.12 如何除去 NO_2 中含有的少量 NO ? 如何除去 NO 中含有的少量 NO_2 ? 如何除去 N_2 中含有的少量 O_2 ?
- 12.13 金属与硝酸反应,就金属来讲有几种类型?就硝酸的还原产物来讲有几种类型?在与不活泼金属反应时,为什么浓 HNO_3 被还原的产物主要是 NO_2 ,而稀硝酸被还原的产物主要是 NO ?
- 12.14 工业产浓硝酸和工业产浓盐酸都显不同程度的黄色,其原因是什么?
- 12.15 发烟硝酸和发烟硫酸的组成是什么?
- 12.16 举例说明硝酸盐的热分解类型。
- 12.17 试用三种方法区分 NaNO_2 和 NaNO_3 。
- 12.18 在用铜与硝酸反应制备硝酸铜时,应选用稀硝酸还是浓硝酸?
- 12.19 P_2O_3 和 P_2O_5 的实际组成如何?它们在成键、结构上有什么共性?
- 12.20 向 Na_3PO_4 溶液中分别加入等物质的量浓度、等体积的 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 CH_3COOH 溶液,各生成什么产物?
- 12.21 分别说明 H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 H_3PO_2 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的成键情况、结构和酸碱性。
- 12.22 鉴别 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaPO_3 溶液。
- 12.23 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的电离常数分别为: $K_1=3.0\times 10^{-2}$, $K_2=4.4\times 10^{-3}$, $K_3=2.5\times 10^{-7}$, $K_4=5.6\times 10^{-10}$ 。为什么 K_1 与 K_2 相近, K_3 与 K_4 相近,但 K_2 与 K_3 相差较大?

- 12.24 说明市售氨水、硝酸、磷酸的质量百分比浓度、密度、体积摩尔浓度。
- 12.25 向含有Sb(V)的酸性溶液中通入H₂S得到什么产物？写出有关的化学反应方程式。
- 12.26 Sb₂S₃既能溶于Na₂S溶液也能溶于Na₂S₂溶液；Bi₂S₃既不能溶于Na₂S溶液也不能溶于Na₂S₂溶液。请说明原因。
- 12.27 碱性介质中I₂能将As(III)氧化为As(V)，而酸性介质中As(V)能将I⁻氧化为I₂。两种说法有无矛盾？请说明原因。
- 12.28 用两种方法鉴别下列各对物质。
- (1) BiCl₃和SbCl₃；
 - (2) NH₄NO₃和NH₄NO₂；
 - (3) H₃AsO₃和H₃AsO₄；
 - (4) NH₄Cl和(NH₄)₃PO₄；
 - (5) H₃PO₃和H₃PO₄；
 - (6) Na₃AsO₄和Na₃PO₄。
- 12.29 氮族元素可以形成哪些氯化物？分别写出它们的水解反应方程式。
- 12.30 在酸性溶液中，按氧化能力由大到小的顺序排列下列离子，并简要说明其原因。
NO₃⁻、PO₄³⁻、AsO₄³⁻、SbO₄³⁻、BiO₃⁻。
- 12.31 根据电极电势说明，为什么在酸性介质中Bi(V)可以将Cl⁻氧化成Cl₂，而在碱性介质中Cl₂却能将Bi(III)氧化成Bi(V)？
- 12.32 选择化合物或离子，将其编号字母填入对应的空格。
- (a) NO；(b) NO⁺；(c) NO₂⁻；(d) NO₂⁺；(e) NO₃⁻；(f) NH₃；(g) N₂H₄；(h) N₂；(i) NF₃；
(j) H₂N₂O₂
- (1) _____是最强的还原剂；
 - (2) _____可被金属 Na 还原为连二次硝酸的中间体；
 - (3) _____是顺磁性分子；

- (4) _____是直线形，含有两个 π_3^4 的大 π 键；
- (5) _____可分解为 N_2O ；
- (6) _____为亲质子试剂，是制备肼的主要原料；
- (7) _____是弯曲形离子；
- (8) _____是键长最短的双原子离子（或分子）。

12.33 化合物A是一种易溶于水的无色液体。在A的水溶液中加入 HNO_3 加热，再加入 AgNO_3 时形成白色沉淀B，B溶于氨水形成无色溶液C，C中加入 HNO_3 时重新得到沉淀B。向A的水溶液通 H_2S 至饱和，生成黄色沉淀D，D不溶于稀 HNO_3 ，但溶于 KOH 和 KHS 的混合溶液并得到溶液E。酸化E时D又沉淀出来。D还能溶于 KOH 和 H_2O_2 的混合溶液，得溶液F。F用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4NO_3 的混合物处理，得白色沉淀G，G能溶于 Hac ，所得溶液用 AgNO_3 处理，得红棕色沉淀H。试确定A、B、C、D、E、F、G、H各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

12.34 化合物A为白色固体，A微溶于水，但易溶于氢氧化钠溶液和浓盐酸。A溶于浓盐酸得溶液B，向B中通入 H_2S 得黄色沉淀C。C难溶于盐酸，但易溶于氢氧化钠溶液，C溶于硫化钠溶液得无色溶液D，若将C溶于 Na_2S_2 溶液则得无色溶液E。向B中滴加溴水，则溴水褪色，同时B转为无色溶液F。向F的酸性溶液中加入淀粉碘化钾溶液，溶液变蓝。试确定A、B、C、D、E、F各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

12.35 氯化物A为无色晶体。将A溶于稀盐酸得无色溶液B，向B中加入溴水，溴水褪色，B转化为无色溶液C。若向B中滴加 NaOH 溶液则得白色沉淀D， NaOH 过量时D溶解得无色溶液E。取晶体A放入试管中加水有白色沉淀F生成，再向试管中通入 H_2S 则白色沉淀F转为橙色沉淀G。试确定A、B、C、D、E、F、G各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

12.36 无色气体 A 在空气中能稳定存在，但加热到 850 左右时分解为两种气体，其中一种 B 能助燃，另一种 C 相当稳定。在温度足够高时，燃着的物质能在 A 中继续燃烧。

金属镁在 A 中燃烧可得白色固体 D 和气体 C，单质磷在 A 中燃烧留下冒白烟的固体 E 和气体 C。试确定 A、B、C、D、E 各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

12.37 金属硝酸盐 A 为无色晶体。将 A 加入水中可得白色沉淀 B 和无色溶液 C，过滤将溶液 C 分成三份：一份通入 H_2S 气体生成黑色沉淀 D，D 不溶于氢氧化钠溶液，但溶于盐酸；第二份滴加氢氧化钠溶液有白色沉淀 E 生成，E 不溶于过量氢氧化钠溶液；将第三份滴加到氯化锡的强碱性溶液，有黑色沉淀 F 生成。试确定 A、B、C、D、E、F 各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

12.38 化合物 A 是白色固体，难溶于水，加热时剧烈分解，生成一固体 B 和气体 C。B 不溶于水或盐酸，但溶于热的稀硝酸，得无色溶液 D 和气体 E。E 无色，但在空气中变为红棕色。溶液 D 加入盐酸产生白色沉淀 F。常温常压下气体 C 与一般物质难以反应，但高温下 C 可与金属镁反应生成白色固体 G。G 与水作用得另一白色固体 H 和无色气体 I。气体 I 可使湿润的红色石蕊试纸变蓝。固体 H 可溶于稀盐酸得溶液 J。A 用氢硫酸溶液处理时，产生黑色沉淀 K、无色溶液 L 和气体 C。将 K 滤出溶于浓硝酸可得乳白色固体 M、气体 E 和溶液 N。N 用盐酸处理得沉淀 F。溶液 L 用烧碱溶液处理又得气体 I。试确定 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N 各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

12.39 完成下列制备过程：

- (1) 以磷酸钙为主要原料制备磷酸；
- (2) 以单质磷为主要原料制备次磷酸晶体；
- (3) 以智利硝石为主要原料制备亚硝酸

12.40 完成并配平有关的化学反应方程式。

- (1) 向磷与溴的混合物中滴加水；
- (2) 五硫化二锑溶于烧碱溶液；
- (3) 光气与氨反应；

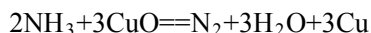
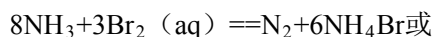
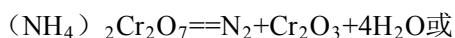
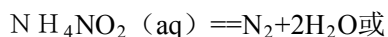
- (4) 硝酸与亚硝酸混合；
- (5) 叠氮酸铅加热分解；
- (6) 用羟胺处理溴化银；
- (7) 三硫化二砷溶于过硫化钠溶液；
- (8) 氨气通过热的氧化铜；
- (9) 向碘化钾溶液中滴加酸性亚硝酸钠溶液；
- (10) 将锌粉加入三氯化砷溶液；
- (11) 等摩尔的磷酸氢二钠固体与磷酸二氢钠固体共热；
- (12) 铋酸钠加入酸性硫酸锰溶液；
- (13) 单质磷溶于热烧碱溶液；
- (14) 氯气通入含有氢氧化铋的烧碱溶液；
- (15) 硫代砷酸钠溶液加入盐酸；
- (16) 锑化氢通入硝酸银溶液；
- (17) 向磷酸二氢钠溶液滴加硝酸银溶液；
- (18) 黄金溶于王水；
- (19) 白金溶于王水
- (20) 亚磷酸钠溶液加热。
- (21)
$$\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{2000^\circ\text{C}}$$
- (22)
$$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\quad} \quad$$
- (23)
$$\text{FeSO}_4 + \text{NO} \xrightarrow{\quad} \quad$$
- (24)
$$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \quad$$
- (25)
$$\text{As}_2\text{S}_3 + \text{Na}_2\text{S} \xrightarrow{\quad} \quad$$

习题解答

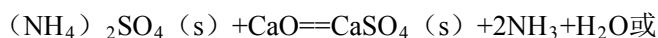
12. 1 解: N_2 : 0 NH_4^+ : -3 NCl_3 : +3 NaNO_2 : +3 N_2H_4 : -2 NH_2OH : -1 HN_3 : -1/3

NO_2 : +4 N_2O_4 : +4 NH_4NO_3 : -3, +5 N_2O : +1 Li_3N : -3 N_2O_5 : +5/2

12. 2 解: (1) 实验室中制备 N_2 的反应为:



(2) 实验室中制备 NH_3 的反应为:



(3) 实验室中制备 NO 的反应为:



(4) 实验室制备 NO_2 的反应为:

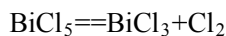


12. 3 解: N_2 分子中氮氮三键键能很大, 不易参加反应; 而 NH_3 分子中的 $\text{N}-\text{H}$ 键则键能较小, 易断裂参加反应, 故常作为制备含氮化合物的原料。

12. 4 解:

12. 5 解: N 为第二周期元素, 电子构型为 $2s^2 2p^3$, 无价层 d 轨道, 无法形成 $sp^3 d$ 杂化轨道, 因而只能形成 NCl_3 , 而不存在 NCl_5 。而 P 为第三周期元素, 电子构型 $3s^2 3p^3$, 有价层 d 轨道, 可形成 $sp^3 d$ 轨道, 故既存在 PCl_3 , 又存在 PCl_5 。

12. 6 解: Bi 为第六周期元素, 由于惰性电子对效应, $6s$ 轨道的第二个电子难以参与成键, 使 $\text{Bi}(\text{V})$ 氧化能力很强, BiCl_5 不能稳定存在:

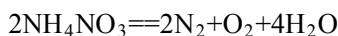
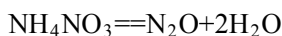


12. 7 解：将氨气通过碱石灰（ $\text{CaO} + \text{NaOH}$ ），即可除去氨中的水。

12. 8 解：可以分为两大类：

- a) 若组成氨盐的酸具有氧化性，则加热分解时，生成的氨气被氧化为氮气或氮的氧化物。

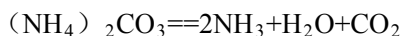
例如： $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$



- b) 若组成氨盐的酸无氧化性，它又可分为两类：

- a) 若组成氨盐的酸是挥发性酸，当将此类氨盐加热时，则可分解为氨气和酸，并一同挥发。

例如： $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$



- b) 若组成氨盐的酸是挥发性酸，当加热分解时，只有氨气逸出，而酸仍留在加热容器中。

例如： $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$

12. 9 解：从氮原子的氧化数来看：



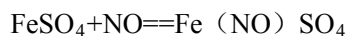
氮原子上电荷密度依 NH_3 ， N_2H_4 ， NH_2OH ， HN_3 顺序降低，对质子的吸引力顺次减弱，故酸性渐次增强，碱性减弱。

12. 10 解：硅原子有空的 3d 轨道，能与 N 的 p 轨道形成 d—p π 键，所以 N 原子与三个硅烷结合时采用 sp^2 杂化态，因而呈平面构型，孤对电子已参加形成 d—p π 键，碱性大为减弱，但三甲基胺中的 C 原子没有能量较低的 d 轨道可以利用。

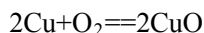
12. 11

12. 12 解: (1)

i. 处去NO中的微量NO₂，使气体通过FeSO₄溶液即可:



c) 处去氮中所含少量氧，将气体通过炽热的铜丝或连二硫酸钠的碱性溶液即可:



12. 13 解: (1) 金属与硝酸反应，就金属而言有两种类型:

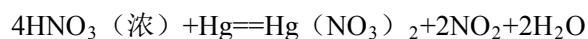
i. 大多数金属除金、铂之外都溶于硝酸生成硝酸盐。例如:



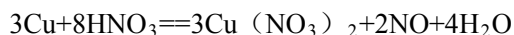
ii. 铁和铝与冷的浓硝酸接触会钝化，即表面生成一层致密氧化膜，阻止了金属的进一步氧化。

就硝酸还原产物来说也有两种类型:

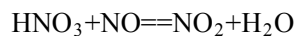
a) 浓硝酸与金属反应还原产物为二氧化氮。例如:



b) 稀硝酸与金属或浓硝酸与非金属反应还原产物为一氧化氮。例如:



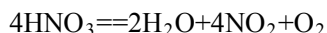
i. 浓硝酸与金属反应时，即使有NO生成，但由于在浓硝酸中下列平衡。



向右移动，因而产物主要是NO₂。而稀硝酸与金属作用时上述平衡左移倾向较大，同时，NO₂有较强的氧化性，即使有NO₂生成，NO₂继续与金属作用而生成NO。

12. 14 解: 工业产浓硝酸显黄色是因为浓硝酸部分分解，产生二氧化氮溶于硝酸中，故

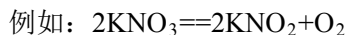
显黄色，方程式：



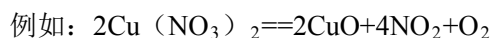
工业浓盐酸显黄色是因为其中含 Fe^{3+} 。

12. 15 解：发烟硝酸即浓硝酸中溶解了二氧化氮，呈棕黄色；发烟硫酸即浓硫酸吸收三氧化硫，呈发烟状态。

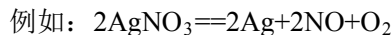
12. 16 解：（1）金属活动性顺序在镁之前的，热分解反应产物为亚硝酸盐和氧气。



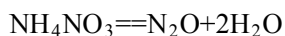
（2）金属活动性顺序在镁和铜（包括铜）之间的热分解反应，产物为氧化物和二氧化氮及氧气，可视为亚硝酸盐的继续分解：



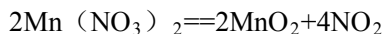
（3）金属活动性顺序在铜之后的热分解反应产物为金属单质和二氧化氮及氧气，可视为氧化物继续分解。



另外， NH_4NO_3 因其 NH_4^+ 为还原成分， NO_3^- 为氧化成分，而发生自氧化还原反应。



$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中的 $\text{Mn}(\text{II})$ 易氧化为 MnO_2 ，故其热分解产物不是 MnO ，而是 MnO_2 ：



MnO_2 可看作是 MnO 和 O_2 继续作用的产物。

12. 17 解：（1）与硝酸作用生成棕色二氧化氮的是 NaNO_2 ，而 NaNO_3 不能。



（2）可使酸性高锰酸钾褪色的是 NaNO_2 ，而 NaNO_3 则不能。

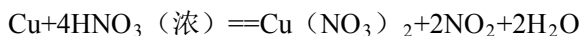
（3）在棕色环实验， FeSO_4 与 NaNO_3 、浓硫酸生成棕色环，而与 NaNO_2 则生成棕色溶液。

12. 18 解：应选择稀硝酸，有两条理由。

(1) 选择稀硝酸更经济实惠，铜与稀硝酸反应主要产物为一氧化氮



铜与浓硝酸反应，主要产物为二氧化氮：



可见，得到 $1\text{mol Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，从理论上需稀硝酸 $8/3\text{mol}$ ，不足 3mol ，而用浓硝酸，则需 4mol 。

(2) 以浓硝酸与铜反应得到的硝酸铜浓度较大，易析出硝酸铜水合晶体而影响反应的继续进行。

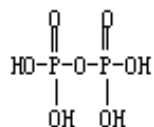
12. 19 解：

12. 20 解：

12. 21 解：

12. 22 解：先与 AgNO_3 溶液反应，能生成黄色沉淀沉淀是 Na_3PO_4 ，另两种盐与 AgNO_3 溶液反应生成白色沉淀。分别向 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ， NaPO_3 溶液中加入稀醋酸和蛋白液，能使蛋白凝聚的 NaPO_3 。

12. 23 解： $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的解构式为：



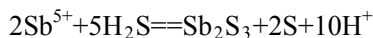
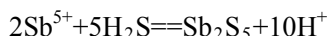
解离出第一个 H^+ 和第二个 H^+ 是从不同的磷氧四面体失去 H^+ ，二者解离时互相影响不大，因此， K_1 与 K_2 相差不大。但解离出第三 H^+ 时，是从失去一个 H^+ 并带负电荷的四面体上再解离出第二个 H^+ ，显然困难的多。因而 K_2 与 K_3 相差极大。同理， K_3 与 K_4 相近。

12. 24 解：市售氨水的百分比浓度为：28%；密度为： $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ；体积摩尔浓度为： $14.8\text{mol}/\text{cm}^3$ 。

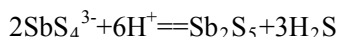
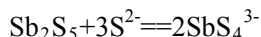
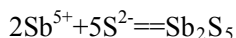
市售硝酸的百分比浓度为：68%；密度为： $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ；体积摩尔浓度为： $15.1\text{mol}/\text{cm}^3$ 。

市售磷酸的百分比浓度为：85%密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ；体积摩尔浓度为： $13.9\text{mol}/\text{cm}^3$ 。

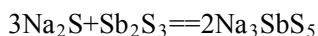
12.25 解：向 SbCl_5 溶液中通入 H_2S 时，伴随 Sb_2S_5 的生成，溶液的酸度提高， Sb^{5+} 氧化能力提高而与 H_2S 发生氧化还原反应，有 Sb_2S_3 和 S 沉淀生成。



若制较纯的 Sb_2S_5 ，应在碱性条件下先得到 SbS_4^{3-} ，再小心加入稀酸即可。

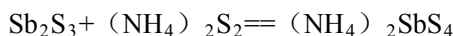


12. 26 解： Sb_2S_3 是两性氧化物，故可以和碱性氧化物反应。反应方程式为：



而 Bi_2S_3 没有酸性，不溶于碱金属硫化物中。

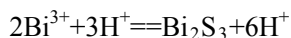
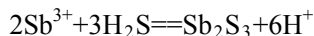
Sb_2S_3 具有还原性，它们可以和具有氧化性的多硫化物反应生成硫代锑酸盐，方程式为：



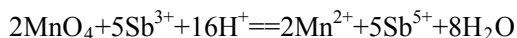
由于 Bi_2S_3 中 Bi （III）的还原性极若，故不和多硫化物反应。

12. 27 解：并不矛盾。碱性条件下： $E(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-) = -0.68\text{V}$ ， $E(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355\text{V}$ ，故碘单质可以将 As （III）氧化为 As （V）；酸性条件下， $E(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0.560\text{V}$ ， $E(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355\text{V}$ ，故 As （V）可以将 I^- 氧化为 I_2 。

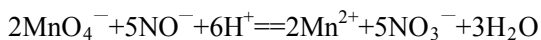
12. 28 解：（1）与 H_2S 作用产生橙色沉淀的是 SbCl_3 ，产生黑色沉淀的是 BiCl_3 。



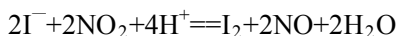
酸化后使 KMnO_4 溶液褪色的是 SbCl_3 ，不使。 KMnO_4 褪色的是 BiCl_3 。



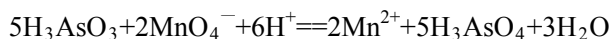
（2）可使酸性 KMnO_4 溶液褪色的是 NH_4NO_2 ，不能使 KMnO_4 褪色的 NH_4NO_3 。



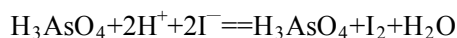
不经酸化将KI氧化的 NH_4NO_2 ，另一种为 NH_4NO_3



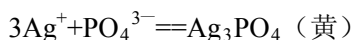
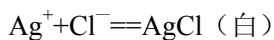
(3) 后使 KMnO_4 褪色的是 H_3AsO_3 ，不使 KMnO_4 褪色的是 H_3AsO_4 。



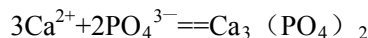
酸化后可将KI氧化的是 H_3AsO_4 ，不能将KI氧化的是 H_3AsO_3 。



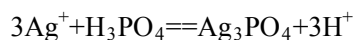
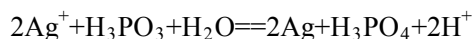
d) 加入 AgNO_3 溶液，产生白色沉淀的是 NH_4Cl ；产生黄色沉淀的是 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 。



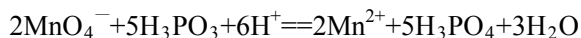
加入过量的 CaCl_2 溶液，产生白色沉淀的是 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ，不产生沉淀则为 NH_4Cl 。



e) 加入 AgNO_3 溶液有黑色沉淀析出的是 H_3PO_3 ，而有黄色沉淀的是 H_3PO_4 。



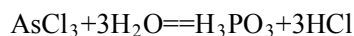
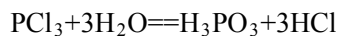
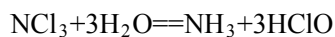
使 KMnO_4 褪色的是 H_3PO_3 ，不使 KMnO_4 的是 H_3PO_4

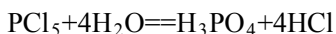
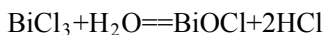
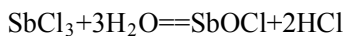


(6)

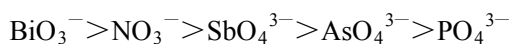
12. 29 解：氮族元素形成的氯化物主要有： NCl_3 ， PCl_3 ， PCl_3 ， AsCl_3 ， SbCl_3 ， BiCl_3 。

各化合物水解的方程式：





12. 30 解：氧化能力：



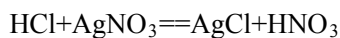
在氮族的五价化合物中，随周期数的增加，元素 R 的半径增大，R—O 键强度减弱，则氧化能力增强。由于 Bi (V) 的惰性电子对效应，其氧化性最强且有一个突越。而 N (V) 由于无空的价层 d 轨道，N—O 间不存在 d—p π 键使键强变弱，N—O 键易断而有明显的氧化性。

12. 31 解：

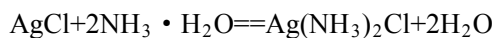
12. 32 解：(1)：(g) (2)：(c) (3)：(a) (4)：(d) (5)：(j)
 (6)：(f) (7)：(a) (8)：(b)

12. 33 解：AsCl₃+H₂O==H₃AsO₃+3HCl

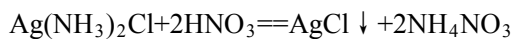
(A)



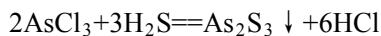
(B)



(C)



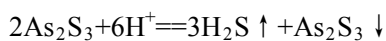
(B)



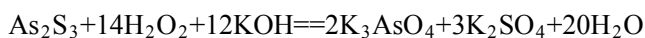
(D)



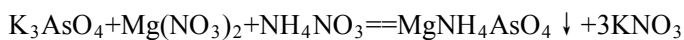
(E)



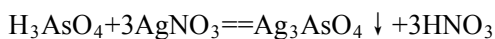
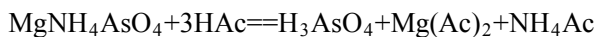
(D)



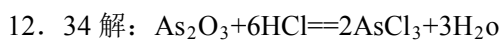
(F)



(G)

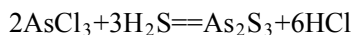


(H)

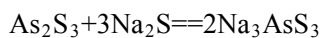


(A)

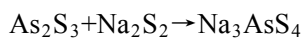
(B)



(C)



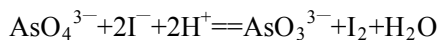
(D)



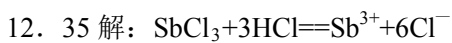
(E)



(F)

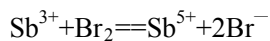


(F)

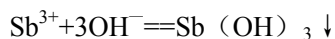


(A)

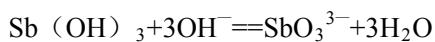
(B)



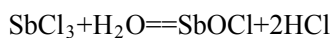
(C)



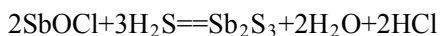
(D)



(E)

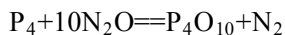
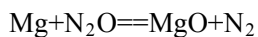
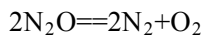


(F)



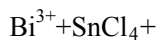
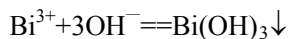
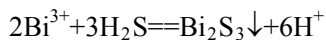
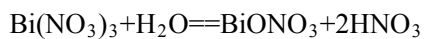
(G)

12. 36 解: A: N_2O ; B: O_2 ; C: N_2 D: MgO ; E: P_4O_{10}



12. 37 解: A: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; B: BiONO_3 ; C: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; D: Bi_2S_3 ; E: $\text{Bi}(\text{OH})_3$; F: Bi .

有关方程式:

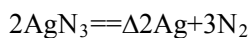


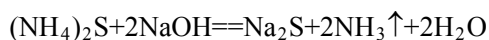
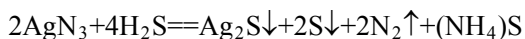
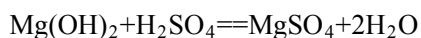
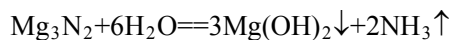
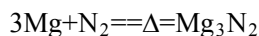
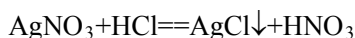
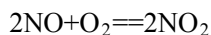
12. 38 解: A: AgN_3 ; B: Ag ; C: N_2 ; D: AgNO_3 ; E: NO ; F: AgCl ; G: MgN_2 ;

H: $\text{Mg}(\text{OH})_2$; I: NH_3 J: MgSO_4 ; K: Ag_2S ; L: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; M: S ;

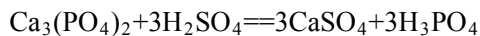
N: AgNO_3

有关方程式:

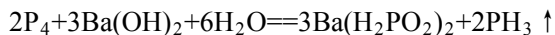




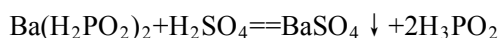
12. 39 解：(1) 工业上制备磷酸是由磷酸钙和硫酸作用而得：



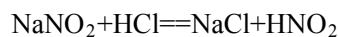
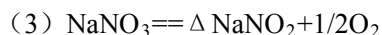
(2) 用单质磷和浓热的氢氧化钡作用产生 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ：



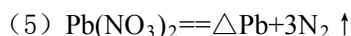
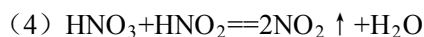
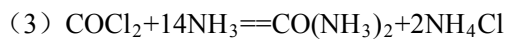
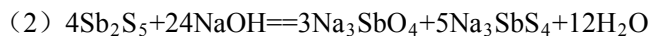
用等量的硫酸处理 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ，处去 BaSO_4 ：



在低于 403K 温度下将 H_3PO_2 溶液蒸发浓缩，然后在 273K 以低温冷冻，可以得到 H_3PO_2 晶体。



12. 40 解：(1) $3\text{Br}_2+2\text{P}+6\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons 6\text{HBr}+2\text{H}_3\text{PO}_3$



- (6) $2\text{NH}_2\text{OH}+2\text{AgBr}=\text{N}_2\uparrow+2\text{Ag}\downarrow+2\text{HBr}+2\text{H}_2\text{O}$
- (7) $\text{As}_2\text{S}_3+3\text{Na}_2\text{S}=2\text{Na}_3\text{AsS}_3$
- (8) $2\text{NH}_3+3\text{CuO}=\triangle\text{N}_2+3\text{Cu}+3\text{H}_2\text{O}$
- (9) $2\text{NO}_2^-+2\text{I}^-+4\text{H}^+=2\text{NO}\uparrow+\text{I}_2+2\text{H}_2\text{O}$
- (10) $3\text{Zn}+2\text{AsCl}_3=2\text{As}+3\text{ZnCl}_2$
- (11) $\text{Na}_2\text{HPO}_4+\text{NaH}_2\text{PO}_4=$
- (12) $5\text{NaBiO}_3+2\text{Mn}^{2+}+14\text{H}^+=5\text{Bi}^{3+}+2\text{MnO}^-+5\text{Na}^++7\text{H}_2\text{O}$
- (13) $\text{P}_4+3\text{NaOH}+3\text{H}_2\text{O}=\triangle\text{PH}_3\uparrow+3\text{Na}_2\text{PO}_2$
- (14) $\text{Bi}(\text{OH})_3+\text{Cl}_2+3\text{NaOH}=\text{NaBiO}_3+2\text{NaCl}+3\text{H}_2\text{O}$
- (15) $2\text{Na}_3\text{AsS}_4+6\text{HCl}=\text{As}_2\text{S}_3\downarrow+3\text{H}_2\text{S}\uparrow+6\text{NaCl}$
- (16) $\text{SbH}_3+6\text{AgNO}_3+3\text{H}_2\text{O}=\text{H}_3\text{SbO}_3+6\text{Ag}\downarrow$
- (17) $\text{NaH}_2\text{PO}_4+\text{AgNO}_3=$
- (18) $\text{Au}+\text{HNO}_3+3\text{HCl}=\text{AuCl}_3+\text{NO}\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$
- (19) $3\text{Pt}+4\text{HNO}_3+12\text{HCl}=3\text{PtCl}_4+4\text{NO}\uparrow+8\text{H}_2\text{O}$
- (20) $\text{Na}_3\text{PO}_3(\text{aq})$
- (21) $\text{N}_2+\text{O}_2=$
- (22) $2\text{KMnO}_4+5\text{NaNO}_2+3\text{H}_2\text{SO}_4=5\text{NaNO}_3+2\text{Mn}^{2+}+3\text{H}_2\text{O}+\text{K}_2\text{SO}_4+2\text{SO}_4^{2-}$
- (23) $\text{FeSO}_4+\text{NO}=\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$
- (24) $\text{H}_3\text{PO}_2+\text{NiSO}_4+\text{H}_2\text{O}=$
- (25) $\text{As}_2\text{S}_3+3\text{Na}_2\text{S}=2\text{Na}_3\text{AsS}_3$

第十三章 碳族元素

习 题

- 13.1 单质碳有几种同素异形体？试比较它们的结构和性质特点。
- 13.2 野外作业时常用硅粉与烧碱溶液作用制备少量氢气，而很少用锌粒与稀盐酸或稀硫酸作用的方法。为什么？
- 13.3 单质硅虽然结构类似于金刚石，但其熔点、硬度却比金刚石差。为什么？
- 13.4 锡疫是怎么回事？
- 13.5 炭火炉烧得炽热时，泼少量水的瞬间炉火烧得更旺，为什么？
- 13.6 加热条件下，为什么Si易溶于NaOH溶液和HF溶液，而难溶于HNO₃溶液？
- 13.7 C和O的电负性差较大，但CO分子的偶极矩却很小。为什么？
- 13.8 为什么铅能耐稀硫酸和稀盐酸的腐蚀？铅能耐浓硫酸和浓盐酸的腐蚀吗？
- 13.9 碳和硅为同族元素，但碳的氢化物种类比硅的氢化物种类多得多。试根据各自的成键情况加以解释。
- 13.10 N₂和CO是等电子体且具有相同的成键情况和相似的分子结构，但CO是极强的配位体，而N₂的配位能力却很差。为什么？
- 13.11 为什么Sn与盐酸作用生成SnCl₂，而Sn与Cl₂作用，即使Sn过量也会生成SnCl₄？
- 13.12 如何配制SnCl₂溶液？配制好的溶液放置久了其组成有何变化？
- 13.13 氢氟酸是弱酸，盐酸是强酸。为什么SiO₂易溶于氢氟酸而难溶于盐酸？
- 13.14 为什么CCl₄难水解，而SiCl₄、BCl₃、NCl₃却易水解？
- 13.15 常温下SiF₄为气态，SiCl₄为液态；而SnF₄为固态，SnCl₄为液态。为什么？
- 13.16 C、Si、H的（鲍林）电负性依次为2.5、1.8、2.1。请说明CH₄与SiH₄成键的区别。
- 13.17 SiH₃Cl、SiH₂Cl₂可以由SiH₄与HCl在AlCl₃催化下反应得到，而CH₃Cl、CH₂Cl₂是由CH₄与Cl₂反应得到，不能用CH₄与HCl反应制备。为什么？
- 13.18 常温时，PbCl₂在盐酸中的溶解度随盐酸浓度的增大先逐渐减小后又逐渐增大。试说明原因。

- 13.19 在 CO_2 水溶液中有哪些分子和离子？常温常压下能否得到 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的碳酸溶液？
- 13.20 设计一实验证实 Pb_3O_4 中Pb的氧化态。
- 13.21 如何证明 PbO_2 是普通氧化物而 BaO_2 是过氧化物？
- 13.22 除杂：
- (1) 除去 H_2 中少量的 CO ；
 - (2) 除去 CO 中少量的 CO_2 ；
 - (3) 除去 CO 中少量的 N_2 ；
 - (4) 除去 CO_2 中少量的 SO_2 。
- 13.23 根据电极电势说明铅蓄电池的充放电原理。
- 13.24 用四种方法鉴别 SnCl_4 和 SnCl_2 溶液。
- 13.25 由 SiCl_4 的水解性质可以推测 SiCl_4 的氨解和醇解性质，试写出 SiCl_4 的氨解和醇解反应方程式。
- 13.26 如何制备 α -锡酸和 β -锡酸？
- 13.27 为什么防毒面罩里的活性炭能吸附 Cl_2 ，但却能让 O_2 通过？
- 13.28 讨论 CO_2 的工业制法和实验室制法。工业生产的 CO_2 气体中常含有 CO 、 O_2 、 N_2 、 H_2O 、 H_2S 、 SO_2 等杂质，设计一提纯的方案。
- 13.29 加热白色固体A得黄色固体B和无色气体C。B溶于硝酸得无色溶液D，向D中加入 K_2CrO_4 溶液得黄色沉淀E。向D中加入 NaOH 溶液至碱性，有白色沉淀F生成， NaOH 过量时白色沉淀F溶解得无色溶液。将气体C通入石灰水中产生白色沉淀G，将G投入酸中，又有气体C放出。试确定A、B、C、D、E、F、G、H各代表何物，写出有关的化学反应方程式。
- 13.30 14mg某黑色固体A与热浓的烧碱溶液作用产生无色气体B 22.4cm^3 （标准状况）。燃烧A的产物为白色固体C，C与氢氟酸作用能生成一无色气体D。将D通入水中可生成

白色沉淀E和溶液F。用适量的烧碱溶液处理E可得溶液G。G中加入氯化铵溶液则E重新沉淀。溶液F中加入过量氯化钠时，得一无色晶体H。试确定A、B、C、D、E、F、G、H各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

13.31 金属A与过量的干燥氯气共热反应生成无色液B，B又可与金属A作用转化为固体C。将B溶于盐酸后通入 H_2S 气体得黄色沉淀D，D可溶于 Na_2S 溶液得无色溶液E。将C溶于稀盐酸后加入适量 $HgCl_2$ 有白色沉淀F生成。向C的盐酸溶液中加入适量NaOH溶液有白色沉淀G生成。G溶于过量NaOH溶液得无色溶液H。向H中加入 $BiCl_3$ 溶液有黑色沉淀I生成。试确定A、B、C、D、E、F、G、H、I各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

13.32 灰色金属A溶于浓硝酸得无色溶液B和红棕色气体C。将溶液B蒸发结晶可得无色晶体，该晶体加热分解可得黄色固体D和红棕色气体C。D溶于硝酸后又得到溶液B。碱性条件下B与次氯酸钠溶液作用得黑色沉淀E，E不溶于硝酸。将E加入盐酸有白色沉淀F和气体G生成，G可使湿润的淀粉碘化钾试纸变蓝，F可溶于过量的氯化钠溶液得无色溶液H。向H中加入KI溶液有黄色沉淀I生成。试确定A、B、C、D、E、F、G、H、I各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

13.33 分离并检出下列各溶液中的离子。

(1) Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ ；

(2) Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ba^{2+} ；

(3) Mg^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Ag^+ 。

13.34 电解锡产生的阳极泥中含铅的质量分数为60%~70%，怎样利用氯化后的阳极泥（主要为 $PbCl_2$ ）制备 PbO_2 ？

13.35 完成并配平下列化学反应方程式。

(1) 用烧热的铅除去酒中含有的醋酸；

(2) 用氢氟酸溶液刻蚀玻璃；

- (3) 用氟化氢气体刻蚀玻璃;
- (4) 铬黄的制备反应;
- (5) 铅丹溶于过量的氢碘酸;
- (6) 用高氯酸清除人造金刚石中剩余的石墨;
- (7) 锡溶于浓硝酸;
- (8) 双氧水清洗油画翻新;
- (9) 氯化亚汞溶于氯化亚锡溶液;
- (10) 氯化钬溶液检验氢气中的一氧化碳;
- (11) 将二氧化碳通入泡花碱溶液;
- (12) 硫化锗溶于过硫化铵溶液;
- (13) 亚锡酸钠溶液加入硝酸铋溶液;
- (14) 二氧化铅溶于浓盐酸;
- (15) 铅丹溶于硝酸。

习题解答

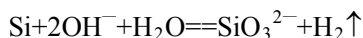
13. 1 解: 碳有两中因素异形体, 即金刚石和石墨。以前人们曾认为还有一种无定形碳如木炭、焦炭、炭黑等, 现已确证它们都具有石墨的结构

金刚石是每个碳原子均以 sp^3 杂化状态与相邻的四个碳原子结合成键, 构成原子型晶体。纯金刚石无色透明, 天然金刚石因含杂质而多带颜色。在所有物质中金刚石硬度最大(Moh硬度为 10), 在所有单质中金刚石熔点最高(3550°C), 金刚石不导电, 几乎对所有的化学试剂都显惰性, 但在空气中加热 800°C 以上时, 燃烧生成 CO_2 。

石墨是每个碳原子以 sp^2 杂化状态与相邻的三个碳原结合成键, 构成层状原子晶体, 每层上的原子各提供一个含成单电子的P轨道形成一个 π_4^n 大 π 键, 层与层之间靠分子间作用力结合在一起, 因此, 石墨具有良好的导电性, 常用作电极, 硬度很小, 熔点低于金刚石, 颜色呈灰黑色。石墨虽对强氧化性化学试剂也显惰性, 但比金刚石活泼, 在 500°C 时可被空气氧化成 CO_2 , 也可被浓热的 HClO_4 氧化成 CO_2 , 依此可除掉人造金刚石中的石墨。

石墨各层受力时容易滑动，因此石墨可用作润滑剂。

13. 2 解：野外作业常用硅与烧碱作用制备氢气，方程式为：



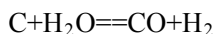
此反应速度缓慢，氢气缓慢放出，易于利用。

而锌粒与稀盐酸或稀硫酸作用反应速度很快，不易控制，难以利用。

13. 3 解：Si与C都采取 sp^3 杂化形成金刚石型结构，但Si的半径比C大的多，因此Si—S键较弱，键能低，使单质硅的熔点、硬度比金刚石低的多。

13. 4 解：低于 286K 时，白锡非常慢的转化为灰锡。灰锡呈粉末状，因此锡制品若在寒冬中长期处于低温（《286K 会 自行毁坏。毁坏是先从某一点开始，然后迅速蔓延，称之为锡疫。

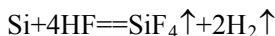
13. 5 解：炭火上泼少量水时，水变成水蒸气后与红热的炭反应：



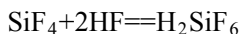
产生的 H_2 ,CO易燃而使炉火更旺。

13. 6 解： $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\uparrow$

产物 NaSiO_3 易溶于NaOH溶液，使反应能继续进行下去。



SiF_4 气体脱离体系而使反应进行彻底。若HF过量时， SiF_4 溶于HF 溶液生成 H_2SiF_6 ,而使反应进行下去。



不溶于酸的 SiO_2 附在Si的表面，因而Si不溶于 HNO_3 溶液。



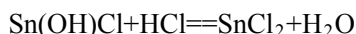
13. 6 解：按分子轨道理论，CO 中 C 与 O 间为三重键：

一个 σ 键，一个 π 键，一个 π 配键。 π 配键是由氧提供电子对向 C 的空轨道配位。这种配键的存在，使电负性大的氧原子周围电子密度降低，造成 CO 配位能力增强。

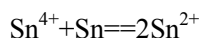
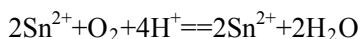
13. 11 解:

113. 12 解: 将 SnCl_2 加入一定量水中充分搅拌后, 在边搅拌边滴加稀盐酸至沉淀消失后并稍过量。再加入少许锡粒。

加入过量的盐酸是为抑制 SnCl_2 的水解:



向配好的溶液中加入少量 Sn 粒, 防止 SnCl_2 被氧化:



13. 13 解:

13. 14 解: C为第二周期元素只有 2s和 2p轨道可以成键, 最大配位数为 4, CCl_4 无空轨道可以接受水的配位, 因而不水解。

Si为第三周期元素, 形成 SiCl_4 后还有空的 3d轨道, d轨道接受水分子中氧原子的孤对电子, 形成配键而发生水解。

BiCl_3 分子中, B虽无空的价层d轨道, 但B有空的p轨道, 可以接受电子对因而水解。

NCl_3 无空的d轨道或空的p轨道, 但分子中N原子尚有孤对电子可以向水分子中氢配位而发生水解。

13. 15 解: 硅与氟形成的化合物 SiF_4 , SiCl_4 都是共价化合物, 分子半径 $\text{SiF}_4 < \text{SiCl}_4$, 色散力 $\text{SiF}_4 < \text{SiCl}_4$, 因此熔点 $\text{SiF}_4 < \text{SiCl}_4$, 常温下 SiF_4 为气态, SiCl_4 为液态。

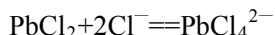
在Sn的四卤化物中, 氟的电负性较大, 只有 SnF_4 为离子化合物。而氯的电负性较小, 与锡形成的 SnCl_4 为共价化合物。因而 SnF_4 熔点比 SnCl_4 高, 常温下 SnF_4 为固态, SnCl_4 为液态。

13. 16 解: 由于氢的电负性大小介于碳和硅之间, 故 CH_4 中碳氢键的共用电子对靠近碳, 而 SiH_4 中共用电子对靠近氢, 使得 SiH_4 的还原性比 CH_4 强。

13. 17 解:

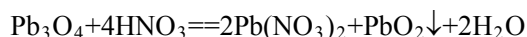
13. 18 解: 当盐酸的浓度增大时, Cl^- 的浓度增大, 由于同离子效应 PbCl_2 溶解度减小。当盐酸浓度继续增大时, PbCl_2 与 Cl^- 形成配离子 PbCl_4^{2-} , 增大了 PbCl_2 的溶解度。反应方

程式:



13. 19 解: 在 CO_2 水溶液中存在 CO_2 、 H_2O 、 $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2CO_3 、 H^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} , 在 20°C , 1 大气压下, 1 升水中饱和时能溶解 0.9 升 CO_2 , 约为 0.04 mol/L, 实际上溶入水中的 CO_2 只有极少的一部分 (约 1/600) 转变为 H_2CO_3 , 即
- $$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{CO}_3 = 600/1, \text{ 所以 } \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ 的浓度等于 } 0.04/600, \text{ 即 } 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L, 故得不到 } 1 \text{ mol/ 的碳酸溶液。}$$

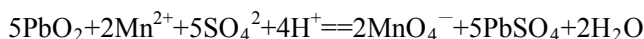
13. 20 解: 将 Pb_3O_4 与稀硝酸共热, 发生如下反应



滤液调至弱酸性后, $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4 \downarrow$

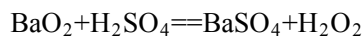
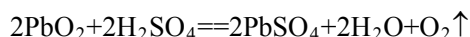
证明 Pb_3O_4 中含 $\text{Pb}(\text{II})$ 。

PbO_2 不溶, 将其加入 MnSO_4 的酸性溶液中, 微热, 发生如下反应

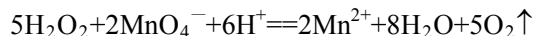


有紫红色的 MnO_4^- 生成, 证明 Pb_3O_4 中有 $\text{Pb}(\text{IV})$ 存在。

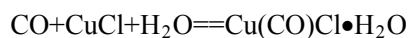
13. 21 解: 二者与硫酸的作用是不同的:



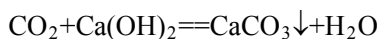
H_2O_2 可通过以下二个反应来确证:



- 13.22 解: (1) 使混合气体通过 CuCl 的盐酸溶液 (或醋酸亚铜的氨溶液), CO 即被吸收, 而 H_2 则不被吸收。加热吸收了 CO 的溶液, CO 即放出:



- (2) 使混合气体通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, CO_2 即与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用并生成 CaCO_3 白色沉淀, CO 则因不作用而被分离, 即

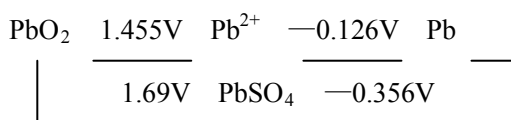


(3) 方法与(1)相同。

(4) 利用二者沸点的差别(SO_2 : -10.0°C , CO_2 : -78.5°C)采用冷冻法,在低于 -10.0°C 、而远高于 -78.5°C 的范围内即可除去 SO_2 杂质气体,或用氧化性溶液洗涤除去 SO_2 。

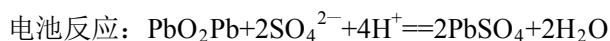
13. 23 解: 蓄电池是一种化学能和电能相互转化的装置。

在硫酸介质中,利用 PbO_2 的氧化性和 Pb 的还原性,以及在外加电压的条件下 PbSO_4 的歧化反应,它们之间可以铅蓄电池。

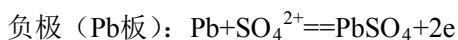
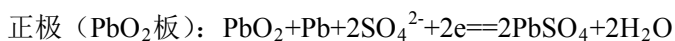


从上面电势图可以看出:

$E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) - E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = 1.69 + 0.356 = 2.05\text{V}$ 即电池放电电压,又 $2.05 > 0$ 所以歧化反应只能在外加电压——充电电压的情况下才能进行。

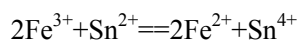


具体电极反应如下:

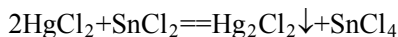


蓄电池充电后,电动势可达 2.2V,硫酸的比重可增到 1.25—1.30。当蓄电池的电动势降到 1.9V 时,蓄电池就不能在使用,必须充电,方能再使用。

13. 24 解: (1) 酸性条件下分别加入少量 FeCl_3 溶液,充分反应加入 KSCN 溶液,变红的未知液为 SnCl_4 ,另一为 SbCl_2 。



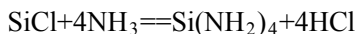
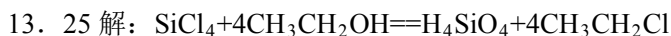
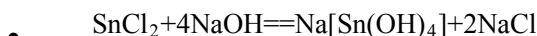
(2) 将少量溶液加入 HgCl_2 溶液中,若产生白色沉淀,未知液未 SnCl_2 ,不产生沉淀的未知液为 SnCl_4 。



- (3) 将未知液分别与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液作用, 产生黄色沉淀的为 SnCl_4 , 产生棕色沉淀的为 SnCl_2 。



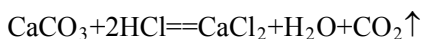
- (4) 向二未知液中加入过量的 NaOH 溶液至生成的白色沉淀全部溶解, 再加入 BiCl_3 溶液, 有黑色沉淀生成的为 SnCl_2 , 另一为 SnCl_4 。



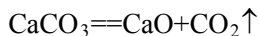
13. 26 解: 四价锡盐水解可得白色无定形的含水 SnO_2 胶状沉淀, 该新鲜沉淀成称为 α -锡酸。把它在溶液中静置或加热就逐渐晶化, 变成 β -锡酸。浓 HNO_3 与金属锡反应就可直接得 β -锡酸。

13. 27 解: 用活性炭吸附气体时, 气体的沸点越高越容易被吸附, 因为熔点高的气体, 其分子间引力大, 它们容易被液化。 Cl_2 的沸点为 239K, 而 O_2 的沸点为 90K, 所以防毒面罩中的活性炭易吸附 Cl_2 , 而却能让 O_2 通过。

13. 28 解: (1) 实验室通常以石灰石与盐酸来制取 CO_2 :

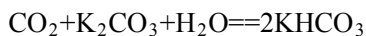


工业上多是利用煅烧石灰石和通过酿造工业来生产 CO_2 , 即以副产品形式取得, 如:

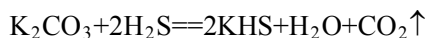
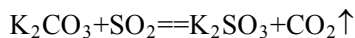


淀粉或糖 $\rightarrow$ 醇+二氧化碳

(2) 通过冷的、浓的碳酸钾溶液吸收 CO_2 (CO 、 O_2 、 N_2 等不被吸收), 然后加热, 放出 CO_2 并被纯化, 干燥后即可使用。



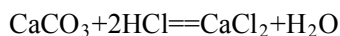
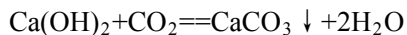
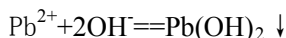
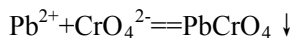
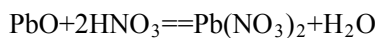
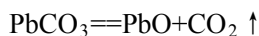
微量的 SO_2 和 H_2S 液被碳酸钾吸收:



但在加热时不再逸出。

13.29 解: A: PbCO_3 , B: PbO , C: CO_2 , D: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, E: PbCrO_4 , F: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, G: CaCO_3

有关反应方程式:

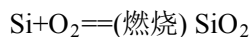


13.30 解: $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2 \uparrow$

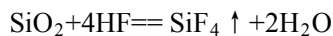
i. (B)

$$28\text{g} \qquad 2 \times 22.4\text{L}$$

$$14\text{mg} \qquad 22.4\text{mL}$$



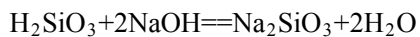
(A) (C)



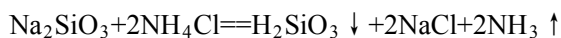
(D)



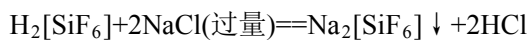
(E) (F)



(G)



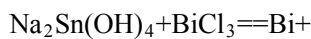
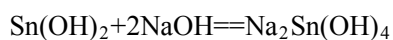
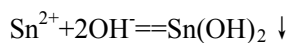
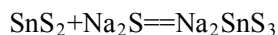
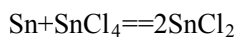
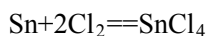
(E)



13.31 解: A:Sn, B:SbCl₄, C:SnCl₂, D:SnS₂, E:Na₂SnS₃, F:Hg₂Cl₂, G:Sn(OH)₂, H:Sn(OH)₄

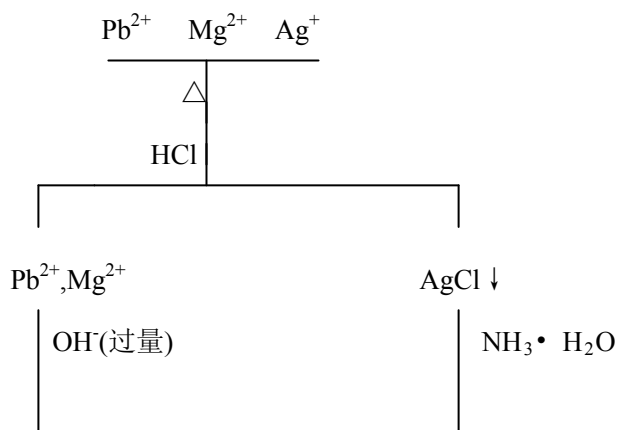
I:Bi.

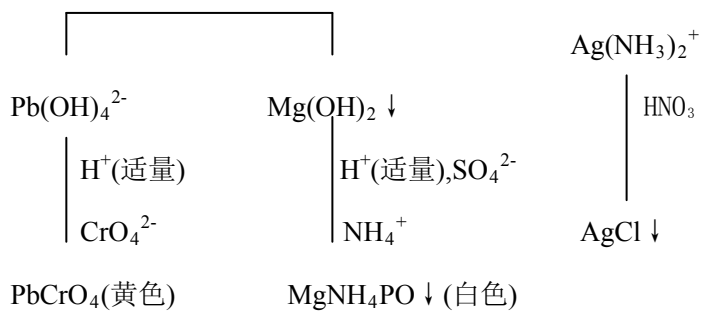
有关方程式为:



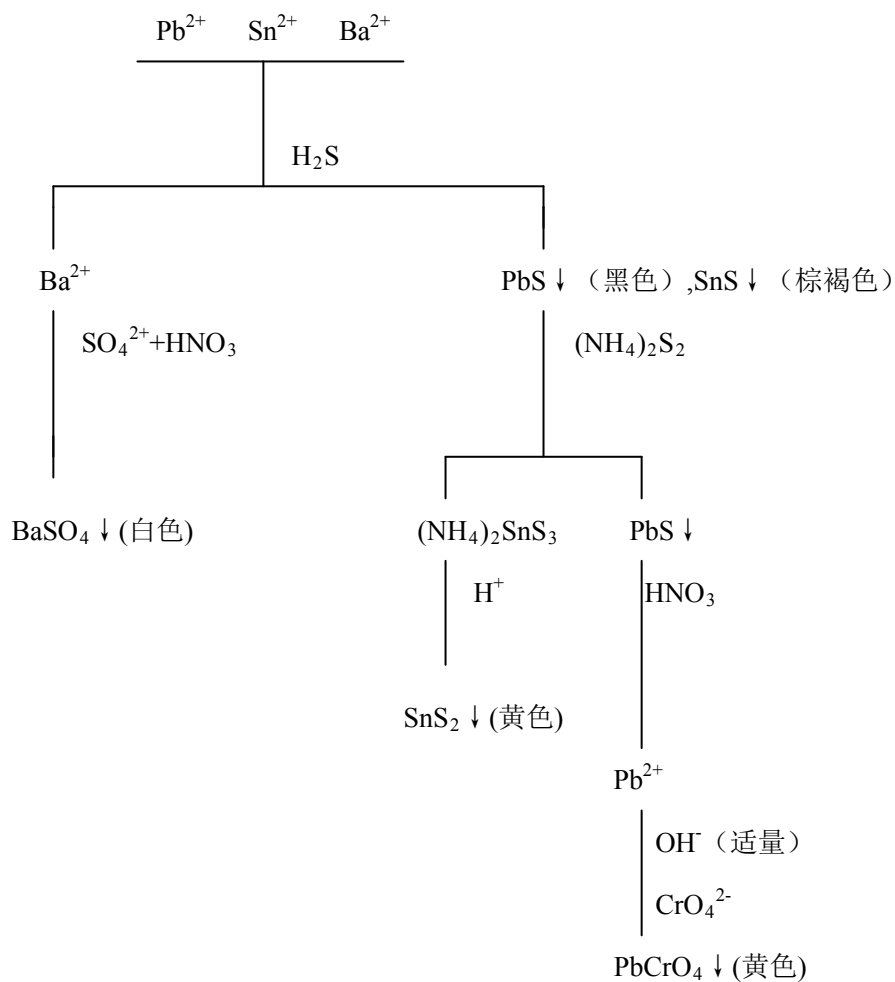
13.32 解:

13. 33 解: (1)

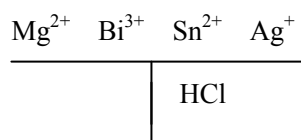


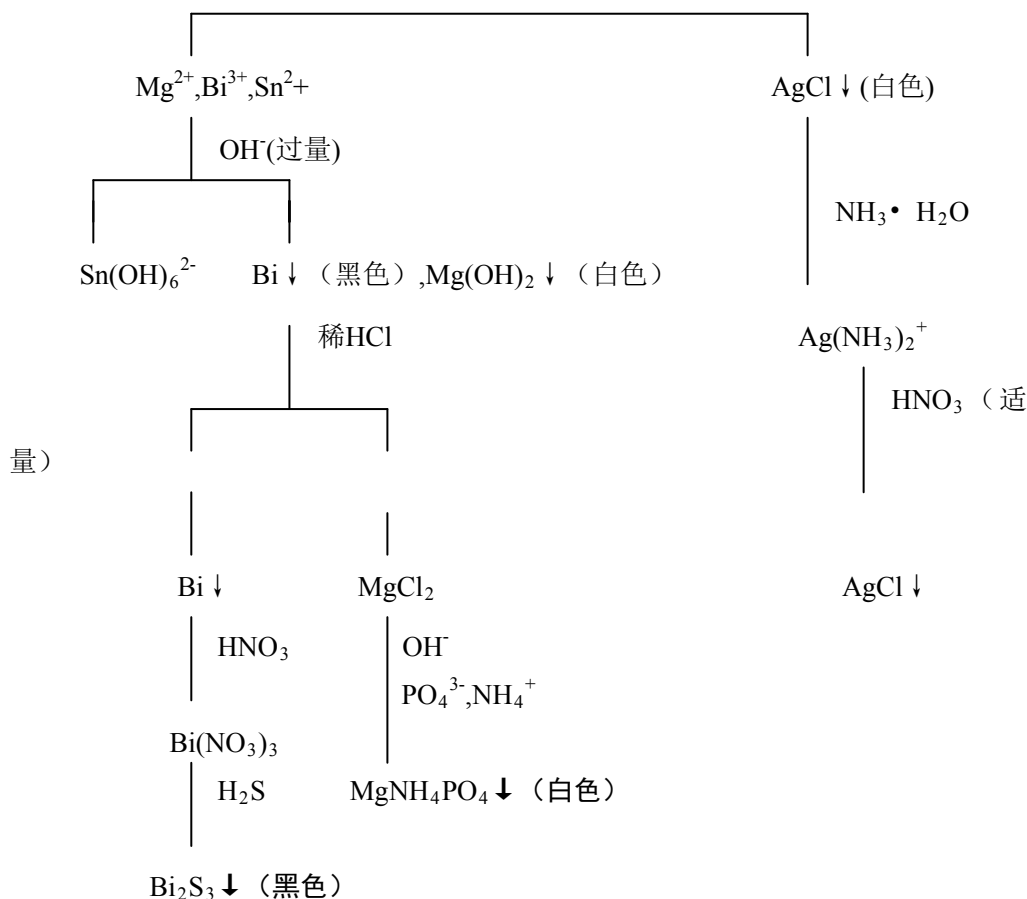


(2)

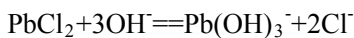


(3)

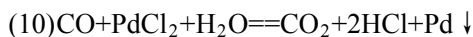
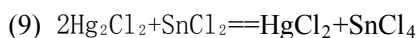
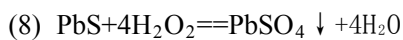
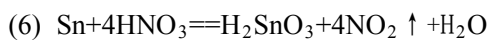
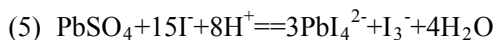
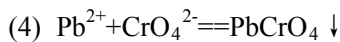
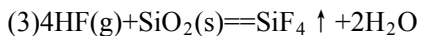
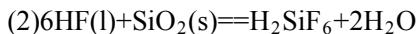


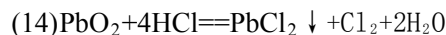
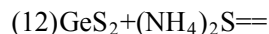
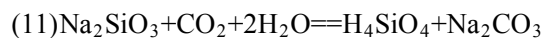


13.34 解: 先以碱液将 PbCl_2 转化为 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$,然后以 ClO^- 氧化:



13.35 解: (1) $\text{Pb} + \text{HAc} =$





第十四章 硼族元素

习 题

- 14.1 简述由硼镁矿为主要原料减法制备单质硼的工艺路线，并写出有关的化学反应方程式。
- 14.2 简述由硼砂为主要原料酸法制备单质硼的工艺路线，并写出有关的化学反应方程式。
- 14.3 举例说明缺电子化合物的特性和用途。
- 14.4 三卤化硼是典型的 Lewis 酸，试根据价键理论说明卤化硼 Lewis 酸性的变化规律。
- 14.5 简述乙硼烷的成键情况、分子结构、性质和用途。
- 14.6 在丁硼烷 (B_4H_{10}) 中存在哪些化学键？试画出其分子结构图。
- 14.7 H_3BO_3 与 H_3PO_3 化学式相似，为什么 H_3BO_3 为一元弱酸，而 H_3PO_3 为二元中强酸？
- 14.8 举例说明什么是硼珠试验，什么是硼砂珠试验。它们有什么用途？
- 14.9 硼砂的实际组成如何？为什么说硼砂是一级标准的缓冲溶液？其有效缓冲范围是多少？
- 14.10 由 B_2O_3 制备单质 B 时，为什么不用 Al 作还原剂而用 Mg 呢？
- 14.11 为什么 BF_3 易水解，而 CF_4 、 SF_6 却不易水解？
- 14.12 如何制备 BN？简述 BN 的结构和性质。
- 14.13 以硼砂为主要原料制备 BF_3 和 NaBH_4 ，写出有关的化学反应方程式。
- 14.14 最简单的硼烷是 B_2H_6 ，而非 BH_3 ； AlCl_3 气态时也以双聚体存在，但 BCl_3 却不形成

二聚体。试说明原因。

14.15 简述由铝土矿制备单质铝的工艺路线。

14.16 如何使高温灼烧过的 Al_2O_3 转化为可溶性的 Al(III) 盐？

14.17 金属Ca比金属Al活泼，为什么能用金属Al还原熔融的 CaCl_2 制备金属Ca？

14.18 红宝石和蓝宝石的主要组成是什么？

14.19 某些地区用铝盐除去水中过量的 F^- 离子。其根据是什么？

14.20 以明矾为主要原料制备 Al(OH)_3 和 KAlO_2 ，写出有关的化学反应方程式。

14.21 为什么可以用镓制造高温温度计？

14.22 试比较铝和镓的金属性、氢氧化物的酸碱性。

14.23 为什么 TlF 易溶于水而 TlCl 、 TlBr 、 TlI 却难溶于水？

14.24 TlOH 的酸碱性有何特点？说明原因。

14.25 从化学式看， GaCl_2 应含有成单电子，是顺磁性的，但实际上 GaCl_2 却是反磁性的。

为什么？

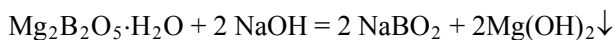
14.26 完成并配平有关的化学反应方程式。

- (1) 金属铊溶于稀硝酸；
- (2) 金属铝溶于热的烧碱溶液；
- (3) 碘化钾溶液加入三氯化铊溶液中；
- (4) 乙硼烷水解；
- (5) 三氟化硼水解；
- (6) 三氯化硼水解；
- (7) 金属镓溶于烧碱溶液；
- (8) 用浓硫酸和乙醇鉴定硼酸；
- (9) Al_4C_3 加入水中；
- (10) 氯化铵加入铝酸钠溶液中。

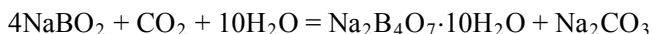
习题解答

14. 1 解: (1) 碱法

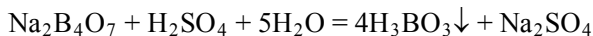
① 用烧碱溶液浸取硼镁矿



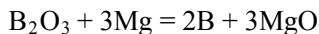
② 过滤除去 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和其他难溶杂质, 然后向滤液中通入 CO_2 调节溶液pH使 AlO_2^- 、 CrO_2^- 等沉淀为氢氧化物:



③ 过滤并将滤液浓缩重结晶得到硼砂, 后用 H_2SO_4 处理使硼砂转化为难溶于水的硼酸:

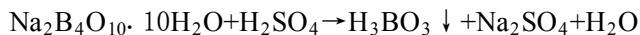


④ 过滤、洗涤、晾干硼酸晶体, 高温下用单质镁还原硼酸制得粗硼:

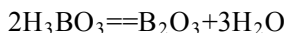


用上述方法制得的硼含量在 95~98%。需再用 NaOH、HCl 等处理提纯。

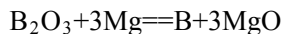
14. 2 解: (1) 用硫酸分解硼砂



(2) 过滤、洗涤、晾干硼酸晶体, 加热使之分解:



(3) 高温下用单质镁还原 B_2O_3 :



14.3 解:

14. 4 解: Lewis酸性从 BF_3 到 BI_3 逐渐增强。

14. 5 解: (1) 乙硼烷为例, 其成键结构如图 7-2。

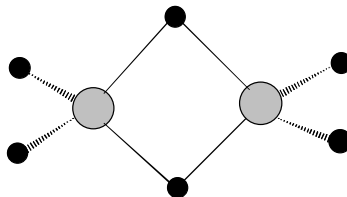


图 7-2 乙硼烷的成键结构

其中 2 个 B 原子和 4 个 H 原子在同一平面上，另外 2 个 H 原子，1 个在平面之上，1 个在平面之下。B 原子采取 sp^3 杂化和同一平面上的 4 个 H 原子形成正常的 σ 键，键长为 119pm；平面上下的 2 个 H 原子分别与 2 个 B 原子形成三中心两电子 σ 键，表示为 $3c-2e$ 键，键长均为 133pm。

(2) 硼烷的性质和用途

- B_2H_6 — B_4H_{10} 为气体， B_5 — B_{10} 为液体， B_{11} 以上为固体。
- 剧毒：空中允许浓度 0.1ppm， $COCl_2$ 的允许浓度为 1ppm，HCN 的允许浓度为 10ppm。
- 易水解：

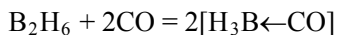


- 较强的还原性：



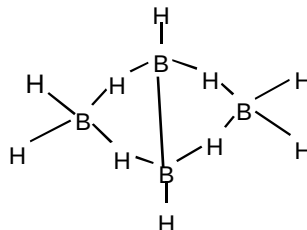
过去常用作火箭燃料，但因剧毒妨碍了其应用。

Lewis 酸性：



14. 6 解：丁硼烷的成键结构很复杂，Lipscomb 将其归纳为三大类：

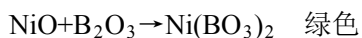
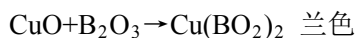
- ① 正常 B—H σ 键；
- ② B—H—B $3c-2e$ 键；
- ③ 正常 B—B σ 键；



丁硼烷的成键结构

14. 7 解: 13 章已有解

14. 8 解: 白色粉末 B_2O_3 可用作吸水剂, 熔融的 B_2O_3 可溶解许多金属氧化物而得到有特征颜色的偏硼酸盐玻璃, 这个反应用于定性分析中, 称之为硼珠实验。

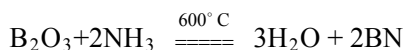


14. 9 解:

14. 10 解: 由于B—O键的键能特别大, 从热力学上计算可知用碳或氢还原硼酸制备单质硼是不可能, 而用Al还原生成高熔点的 Al_2O_3 难以分离, 况且会有 AlB_{12} 生成影响了硼的含量和产量。

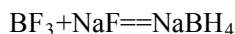
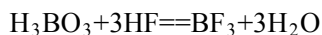
14. 11 解:

14. 12 解: 高温下用氨气与三氧化二硼反应:



BN 白色固体似石墨。

14. 13 解: $Na_2B_4O_{10} \cdot 10H_2O + H^+ \rightarrow H_3BO_3 + Na_2SO_4$



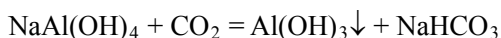
14.14 解: BH_3 , $AlCl_3$, BCl_3 都是缺电子化合物, 都有形成双聚体的倾向。 BH_3 由于形成双聚体而只以双聚体 B_2H_6 形式存在, 形成双聚体而解决了缺电子的问题, $AlCl_3$ 气态时也以双聚体的形式存在。 BCl_3 中存在 π_4^6 键缓解了其缺电子问题; 同时, B的半径小, Cl的半径大, 在B周围容纳4个Cl, 显得拥挤也使得 BCl_3 不能形成双聚体。

14. 15 解：在工业上主要由铝矾土制备单质 Al：

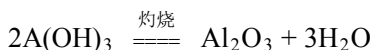
① 用烧碱溶液浸取铝矾土：



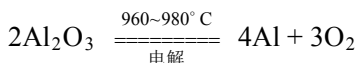
② 过滤除去含铁、钛、钒等元素的难溶杂质，然后向滤液中通入 CO_2 ：



③ 过滤、洗涤、干燥氢氧化铝，灼烧使其分解得到 Al_2O_3 ：

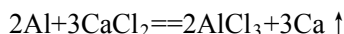


④ 在高温下电解由 Al_2O_3 、冰晶石 Na_3AlF_6 （2%~8%）及助熔剂萤石 CaF_2 （~10%）的混合熔液制得单质铝：



14. 16 解：将氧化铝与硫酸氢钾共熔。

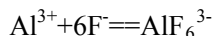
14. 17 解：由于钙的沸点比铝的沸点低的多，故高温下可用以下反应：



生成的钙迅速汽化，使反应不断向右进行。

14. 18 解： Al_2O_3 主要有两种存在形式： $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，前者俗称刚玉，是天然宝石、玉石的主要成分，含有Cr的氧化物的宝石为红宝石，含有Ti、Fe的宝石为蓝宝石。

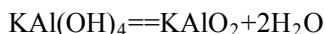
14. 19 解：其原理为铝离子与氟离子反应生成配离子，反应式：



14.20 解：（1） $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{KOH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$

（4）将上一步 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 过滤后，滤液蒸发浓缩，结晶出 K_2SO_4 。

（5） $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH}(\text{过量}) = \text{KAl}(\text{OH})_4$



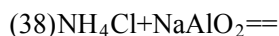
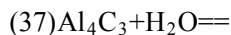
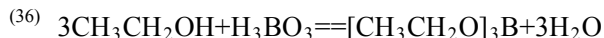
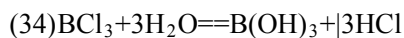
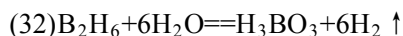
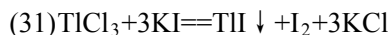
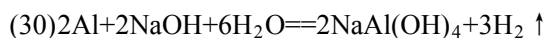
14. 21 解：因为液态镓的熔沸点差别是所有单质中最大的（m.p = 29.78°C ，b.p = 2403°C ），故可用液态镓充填在石英管中作成的温度计，测量温区大。

14.22 解：铝的金属性强于镓，二者的氢氧化物均为两性氢氧化物， $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 的酸性强于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

14. 24 解： TlOH 呈强碱性，近似于 NaOH 。因为：

14. 25 解： GaCl_2 的实际组成为 $\text{Ca}[\text{GaCl}_4]$ ，因而呈反磁性。

14. 26 解：(1) $3\text{Tl}+4\text{HNO}_3\rightleftharpoons 3\text{TlNO}_3+\text{NO}\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$



第十五章 碱金属和碱土金属

习 题

15.1 用化学反应方程式表示碱金属和碱土金属在空气的燃烧反应。

15.2 在碱金属中 Li 的电极电势最低，但 Li 的金属活泼性却最弱。如何解释？

15.3 锂盐的哪些性质与其他碱金属盐有明显的区别？

15.4 如何分离钠中的钙、锂中的钾？

15.5 虽然电解熔融 NaCl 能制备金属 Na ，但实际生产上却是电解 NaCl 和 CaCl_2 的混合物。

试说明原因。

- 15.6 金属 Na 的金属活泼性低于 K、Rb、Cs，但却可用金属 Na 在高温下还原 K、Rb、Cs 的氯化物制备 K、Rb、Cs 单质。为什么？
- 15.7 简要说明 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 常见的难溶盐有哪些？
- 15.8 设计工艺路线，以重晶石为主要原料制备 BaCO_3 、 BaO 、 BaO_2 、 BaCl_2 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。
- 15.9 在工业上如何制备 K_2CO_3 ，能否用类似于联碱法制纯碱的方法制 K_2CO_3 ？
- 15.10 如何由 Li_2O 制备 LiH ？从热力学角度分析，能否用 H_2 直接还原 Li_2O 的方法制备 LiH ？
- 15.11 举例说明锂与镁的相似性、铍与铝的相似性。
- 15.12 设计实验证实白云石中的确含有 CaCO_3 和 MgCO_3 。
- 15.13 设计工艺路线，由含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等离子的粗盐制备高纯的 NaCl 。
- 15.14 市售的 NaOH 中为什么常含有 Na_2CO_3 杂质？如何配制不含 Na_2CO_3 杂质的 NaOH 稀溶液？
- 15.15 一固体混合物可能含有 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 、 CuSO_4 。混合物投入水中得到无色溶液和白色沉淀，将溶液进行焰色试验，火焰呈黄色，沉淀可溶于稀盐酸并放出气体。试判断哪些物质肯定存在，哪些物质可能存在，哪些物质肯定不存在，并分析原因。
- 15.16 分离、鉴定溶液中的下列离子：
 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 。
- 15.17 分离下列两组化合物：
(1) $\text{Be}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ；
(2) BeCO_3 和 MgCO_3 ；
- 15.18 写出下列物质的化学式。
萤石；毒重石；天青石；方解石；光卤石；智利硝石；白云石。
- 15.19 通过平衡常数的计算说明， MgCl_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的反应是否完全？ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 NH_4Cl

的反应是否完全？

15.20 一白色粉末混合物，可能含有KCl、MgSO₄、BaCl₂、CaCO₃。根据下列实验结果确定其实际组成。

- (1) 混合物溶于水得无色溶液；
- (2) 对溶液作焰色反应，通过蓝色钴玻璃可观察到紫色；
- (3) 向溶液中加入碱，生成白色沉淀。

15.21 目前手机电池主要是锂电池。如和铅蓄电池相比，试从锂的摩尔质量、电池的输出电压及安全性等方面说明锂电池的优点。

15.22 用镁试剂鉴定Mg²⁺时，Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Ba²⁺中哪些离子会产生干扰？如何消除其干扰？

15.23 简要回答下列问题：

- (1) 在水中LiF的溶解度小于AgF，而LiI的溶解度大于AgI；
- (2) 同周期的碱土金属比碱金属的熔点高、硬度大；
- (3) 锂的标准电极电势比钠的低，但钠与水反应却比锂与水反应剧烈；
- (4) 在水中的溶解度LiClO₄>NaClO₄>KClO₄；
- (5) CsF的离子性极强，CsF的熔点却较低；
- (6) 过氧化钠常用作制氧剂。

15.24 在电炉法炼镁时，要用大量的冷氢气将炉口馏出的蒸气稀释、降温，以得到金属镁粉。问能否用空气、氮气或二氧化碳代替氢气作冷却剂？解释原因。

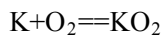
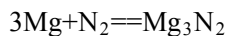
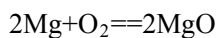
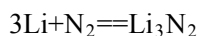
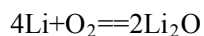
15.25 完成并配平有关的化学反应方程式。

- (1) 在液氨中金属钠与过量的氧气反应；
- (2) 碳酸氢钙加热分解；
- (3) 金属钠与亚硝酸钠反应；
- (4) 超氧化钾投入水中；

- (5) 氮化镁投入水中;
- (6) 六水合氯化镁加热分解;
- (7) 氢化钠投入水中;
- (8) 金属镁还原四氯化钛;
- (9) 氯化锂溶液中滴加磷酸氢二钠溶液;
- (10) 金属铍溶于烧碱溶液。

习题解答

15. 1 解: $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}_2$

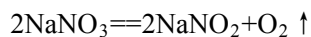
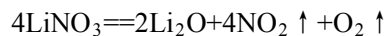


15. 2 解:

15. 3 解: 由于 Li^+ 半径较小, 极化能力较强, 使锂与同族的钠、钾等元素及化合物有不同之处。

a) 锂与水反应不如钠、钾与水反应激烈。主要原因是锂的熔点较高。 LiOH 的溶液度较小。

b) Li^+ 极化能力强, LiNO_3 热分解产物与 NaNO_3 等不同。



(3) 某些锂盐为难溶盐, 而相应的钠盐、钾盐则为易溶盐。

难溶盐: LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 ;

易溶盐: NaF , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , KF , K_2CO_3 , K_3PO_4 .

(4) 锂在空气中燃烧产物与钠、钾在空气燃烧的主要产物为过氧化物;而锂在空气中燃烧的产物为正常的氧化物。

(5) 锂与氮在室温下即可缓慢化合,而钠和钾与氮的反应则在高温下才能进行。主要原因是 Li^+ 的半径小, Li_3N 较稳定。

(6) 与 NaCl , KCl 不同, LiCl 的水合物受热时发生水解。

(7) 锂的氯化物等为共价化合物,而钠、钾则形成离子化合物,而钠、钾则形成离子化合物。

15.4 解:

15.5 解: 若直接电解氯化钠和氯化钠,不仅需要很高的温度,浪费能源,而且电解析出的液态钠既易挥发,又易分散于熔盐中不好分离。但加入氯化钙后,电解质的熔点明显降低(氯化钠的熔点为 1074K ,混合盐的熔点约 873K),防止了钠的挥发,并可减小金属的分散性,因为熔融的混合盐密度比金属钠大,液态钠可以浮在上面。

15.6 解: 钾的沸点为 774°C ,钠的沸点为 883°C ,钾的沸点比钠低 109°C 。控制温度在钠和钾沸点之间,则生成的钾从反应体系中挥发出来,有利于平衡向生成钾的方向移动。

由于反应是一个平衡过程,反应不彻底。同时,钾易溶于熔融的氯化物中或易生成超氧化物等因素,使此方法并不切实可行。

15.7 碱金属和碱土金属常见的难溶盐为:

Li : LiF 、 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 、 (LiKFeIO_6) ;

Na : $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 、 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3\text{Ac}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

K : $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 、 KClO_4 、 K_2PtCl_6 ;

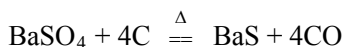
Mg : MgCO_3 、 MgNH_4PO_4 、(在 NH_3 — NH_4Cl 缓冲溶液,只有 NH_3 时,生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$);

Ca^{2+} : CaC_2O_4 、 CaCO_3 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;

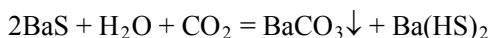
Ba^{2+} : BaCrO_4 、 BaSO_4 。

15.8 解：. 由重晶石制备含钡化合物

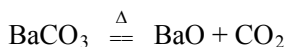
(1) 高温下用碳还原重晶石：



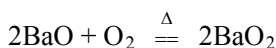
(2) 用水浸取BaS，过滤除去难溶杂质，向滤液中通入CO₂沉淀出BaCO₃：



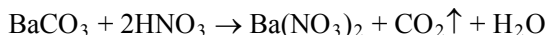
(3) 过滤、洗涤、干燥得到BaCO₃，加热分解BaCO₃制得BaO：



(4) 高温下BaO与O₂反应制得BaO₂：



(5) BaCO₃与硝酸反应得到Ba(NO₃)₂溶液，浓缩、蒸发、结晶得到Ba(NO₃)₂晶体：

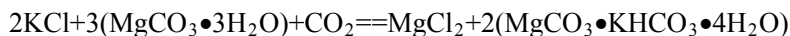


(6) BaCO₃与盐酸反应得到BaCl₂溶液，浓缩、蒸发、结晶得到BaCl₂晶体：

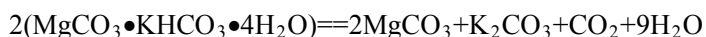


注意：不能用BaS直接制取Ba(NO₃)₂。

15. 9 解： K₂CO₃的工业制法如下：



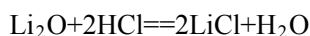
以热水处理上述复盐，即发生下列分解反应：

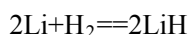
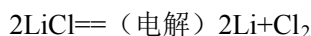


将溶液过滤除去MgCO₃，蒸发滤液即得K₂CO₃晶体。

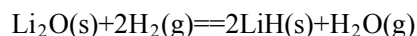
试图用类似制NaCO₃的方法是不行的，因为KHCO₃的溶解度较大，不能通过KCl和NH₄HCO₃的作用而制得。

15. 10 解：由Li₂O制取LiH可通过以下步骤实现：





若用 H_2 直接作用于 Li_2O ，则反应为：



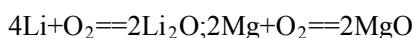
$$\Delta G_f^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}): \quad -561.4 \quad 0 \quad -68.6 \quad -237.2$$

$$\Delta G^\circ = -237.2 - 68.6 \times 2 + 561.4 = 187.0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > 0$$

可见上述反应在 298K 时不能自发进行。

15. 11 解：锂与镁的相似性有：

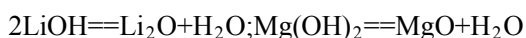
(1) 在空气中燃烧均生成正常的氧化物；



(2) 与 N_2 的化合能力较强，易生成 Li_3N 和 Mg_3N_2 ；

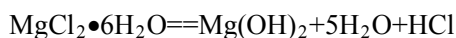
(3) 难溶盐： LiF 与 MgF_2 ， MgCO_3 与 Li_2CO_3 ， Li_3PO_4 与 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等为难溶盐；

(4) 氢氧化物溶解度较小，受热易脱水成氧化物；



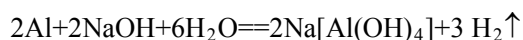
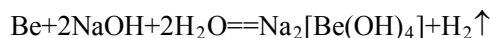
(5) 硝酸盐分解产物相似；

(6) 水合氯化物受热易水解。

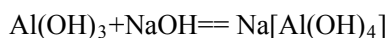
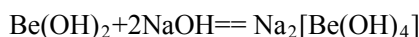


Be 和 Al 性质的相似之处：

(1) Be 和 Al 都是两性金属，不仅能溶于酸，也都能溶于碱放出氢气。



(2) Be 和 Al 的氢氧化物都是两性化合物，易溶于强碱。



(3) BeCl_2 和 AlCl_3 都是共价化合物。易升华、聚合、易溶于有机溶剂。

(4) Be , Al 常温下不与水作用, 与冷的浓硝酸接触时都发生钝化现象。

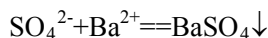
(5) Be 和 Al 的盐都易水解。

15. 12 解: 将白云石先同盐酸作用, 若溶解且有 CO_2 放出, 即证明有 CO_3^{2-} 存在。

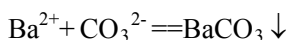
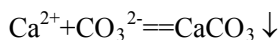
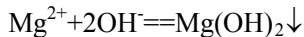
将溶液用焰色反应可检出 Ca^{2+} , Ca^{2+} 的焰色反应呈砖红色; 此外, 在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 存在下, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 可使 CaCO_3 沉淀出来。滤液中可检出 Mg^{2+} , 在滤液中加入 Na_2HPO_4 溶液, 可析出白色结晶状 MgNH_4PO_4 沉淀。

也可直接从盐酸溶液中检出 Mg^{2+} , 在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 存在下, 加入 8—羟基喹啉酒精溶液, 即有黄绿色晶状沉淀 $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ 析出, Ca^{2+} 不干扰。

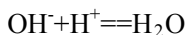
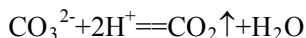
15. 13 解: 溶于水后先滤除机械杂质, 然后加入 BaCl_2 溶液以除去 SO_4^{2-}



再加入 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合液以除去 Mg^{2+} , Ca^{2+} 和以上所加过量的 Ba^{2+} :

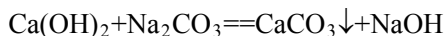


过滤, 加盐酸以除去上述所加过量的 CO_3^{2-} , 并中和到微酸性或中性:

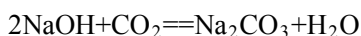


将清液蒸发、浓缩、结晶或通过 HCl 气体均得纯食盐晶体。

15. 14 解: NaOH 是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液与 Na_2CO_3 反应而得;



过滤除去 CaCO_3 后即得 NaOH 。 NaOH 中可能残留少许 Na_2CO_3 , 同时 NaOH 吸收空气中的 CO_2 气体也引进一些 NaCO_3 杂质。



欲配制不含 Na_2CO_3 杂质的 NaOH 溶液，可先配制浓的 NaOH 溶液。由于 Na_2CO_3 在浓的 NaOH 溶液中溶解度极小，静止后析出 Na_2CO_3 沉淀。再取上清液稀释后可以得到不含 Na_2CO_3 杂质的稀 NaOH 溶液。

15.15 解：肯定存在： $\text{MgCO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

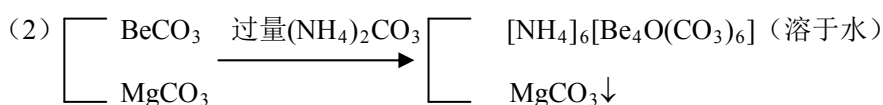
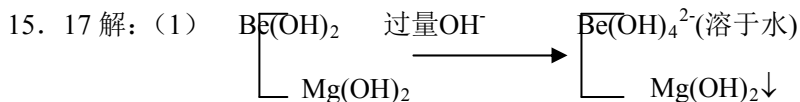
肯定不存在： $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{AgNO}_3, \text{CuSO}_4$ 。

混合物投入水中，的无色溶液和白色沉淀，则肯定不存在 CuSO_4 。

溶液在焰色实验时，火焰呈黄色，则 Na_2SO_4 肯定存在。溶液中不存在 Ba^{2+} 。

沉淀可溶于稀盐酸并放出气体，则肯定存在 MgCO_3 ，而 $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ 则肯定不存在，因 Ba^{2+} 与 Na_2SO_4 生成 BaSO_4 白色沉淀且不溶于强酸。 AgNO_3 也肯定不存在，因 AgNO_3 遇 Na_2SO_4 将有些 Ag_2SO_4 白色沉淀生成，沉淀中 MgCO_3 和 Ag_2SO_4 在稀盐酸中 MgCO_3 溶解而 Ag_2SO_4 不溶。

15. 16 解：



15. 18 解：以上物质的化学式分别为：

$\text{CaF}_2, \text{BaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{CaCO}_3, \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{NaNO}_3, \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

15.19 解：查手册得： $\Delta_f^\circ \text{Mg}^{2+} = -454.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f^\circ \text{Cl}^- = -131.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f^\circ \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = -254.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f^\circ \text{Mg}(\text{OH})_2 = -833.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f^\circ \text{NH}_4^+ = 79.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则反应 $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$ 的反应自由能为：

$$\Delta G^{\circ} = -833.6 + 79.39 - 131.29 - (-454.80 - 131.29 \times 2 - 254.1) = 79.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由公式: $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$

$$\text{则 } K^{\circ} = \text{EXP}(-\Delta G^{\circ}/RT) = \text{EXP}[-79.98 \times 10^3 / (8.314 \times 298.13)] = 9.668 \times 10^{-15}$$

故该反应基本不进行, 即反应实际上由右向左进行反应。

15. 20 解 (1) 说明无 CaCO_3 ;

(2) 说明含 KCl ;

(3) 说明含 MgSO_4 , 无 BaCl_2 .

15.21 解:

15. 22 解:

15. 23 解: (1) LiF 和 AgF 都是离子型化合物, 但 Li^+ 的半径 (60pm) 却比 Ag^+ 的半径 (126pm) 小的多, 因而 LiF 的晶格能比 AgF 大。所以, LiF 在水中的溶解度比 AgF 的溶解度小

LiI 与 AgI 相比, 因 Ag^+ 有较大的变形性, Ag^+ 与 I^- 间的附加极化作用强, 因而 AgI 分子的共价性比 LiI 强的多, 使 AgI 的溶解度远比 LiI 小。

(2) 碱土金属有二个价电子, 碱金属只有一个价电子, 碱土金属的金属键比相应的碱金属的金属键强, 所以碱土金属的熔点、硬度均比相应的碱金属高。

(3) 标准电极电势的大小反映了反应进行的倾向, 属热力学范畴, 而不决定反应速率的大小。钠与水的反应比锂与水的反应剧烈, 说明 Na 与水反应速率快。从反应速率角度考虑, 锂与水的反应不如钠剧烈, 主要有两点: 一是锂的熔点较高, 反应放出的热量不足以使锂熔化; 而钠的熔点较低, 钠与水反应放出的热量使钠熔化而使其与水接触的面积增大使反应速率加快; 二是反应物的溶解度不同, LiOH 的溶解度较小, 覆盖在锂的表面阻碍反应的进行, 使反应速率变慢, 但 NaOH 溶解度很大不会阻碍钠与水的反应。

(4) 阳离子半径 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$; 而复杂阴离子 ClO_4^- 的半径较大。一般说来, 阴阳离子的半径若严重不匹配, 则盐的稳定性较差, 晶格能较小, 盐的溶解度较大。因

此，在水的溶液中，溶解度 $\text{LiClO}_4 > \text{NaClO}_4 > \text{KClO}_4$ 。

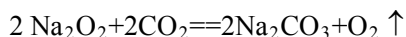
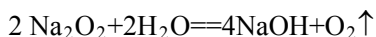
(5) Cs^+ 半径较大(约 170pm)， Cs^+ 与 F^- 的静电引力较小，使 CsF 的晶格能较小。因

此，虽然 Cs 与 F 的电负性相差较大， CsF 有最高的离子性，但熔点却较低。

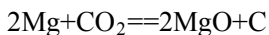
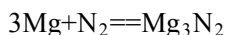
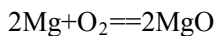
(6) 人们采用 Na_2O_2 作制氧剂，主要基于以下两个优点：

1) Na_2O_2 固体较稳定，便于携带；

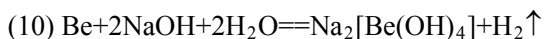
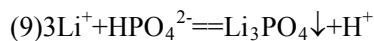
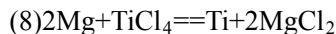
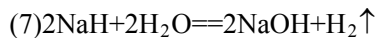
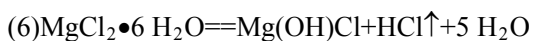
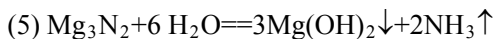
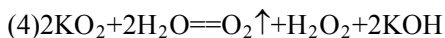
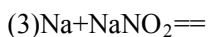
2) Na_2O_2 与水或与二氧化碳反应都可放出氧气，使用方便。



15.24 解：不能用空气、氮气、二氧化碳代替氢气作制冷剂，因为电炉法炼镁时炉口馏出的镁蒸气温度很高，能和空气、氮气、二氧化碳发生反应：



15.25 解：(1)



第十六章 副族元素(I)—铜副族、锌副族

习 题

16.1 写出下列物质主要成分的化学式。

辉铜矿；黄铜矿；赤铜矿；黑铜矿；孔雀石；角银矿；闪银矿；黄铜；青铜；白铜；
闪锌矿；辰砂；升汞；甘汞。

16.2 用化学反应方程式表示下列制备过程。

- (1) 由黄铜矿提炼单质铜；
- (2) 用氰化物法由金矿砂提取单质金；
- (3) 由金属铜制备硫酸铜；
- (4) 由金属铜制备氯化亚铜；
- (5) 由辰砂提取单质汞；
- (6) 由闪锌矿提取单质锌；
- (7) 从废弃的定影液提取单质银；
- (8) 由硝酸汞制备氧化汞；
- (9) 由硝酸汞制备升汞；
- (10) 由硝酸汞制备甘汞。

16.3 解释下列现象并写出有关的化学反应方程式。

- (1) 铜器在潮湿的空气中会在表面慢慢生成一层铜绿；
- (2) 硫酸铜作杀虫剂时需与熟石灰共用；
- (3) 硝酸银固体或溶液需用棕色试剂瓶盛放；
- (4) 配制硝酸汞溶液时应先将其溶解在硝酸溶液中；
- (5) 氯化亚汞是利尿剂，但有时服用氯化亚汞反而会中毒；
- (6) 焊接铁器时，常用氯化锌溶液先处理一下焊接处；
- (7) 硫化汞难溶于盐酸或硝酸，但可溶解于王水或硫化碱溶液中；
- (8) 氯化铜溶液的颜色随溶液浓度的增大由浅蓝色变为绿色，最后变为土黄色。

16.4 通过计算说明，常温下，铜能否从浓盐酸中置换出氢气？

已知 $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})=0.52\text{V}$ ， $K^\circ_{\text{稳}}(\text{CuCl}_2^-)=3\times 10^5$ 。

16.5 湿法炼锌过程中，含硫酸锌的浸取液中常含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cl^- 及硅酸等杂质，它们会妨碍硫酸锌的电解工序，必须事先除去。试以化学反应方程式表示除去这些杂质的方法。

16.6 氯化亚铜和氯化亚汞都是反磁性物质。问两者的化学式应如何表示？

16.7 完成并配平有关的化学反应方程式。

(1) 在缺氧的条件下，将铜溶于氰化钠溶液；

(2) 在有氧的条件下将银溶于氰化钠溶液；

(3) 铜粉溶于浓盐酸；

(4) 碘化汞溶于过量碘化钾溶液；

(5) 向硝酸银溶液这滴加少量氨水；

(6) 将氰化钠溶液滴加到硫酸铜溶液中；

(7) 奈氏试剂检验溶液中的铵离子；

(8) 锌溶于烧碱溶液；

(9) 氨水处理甘汞；

(10) 氧化亚铜溶于稀硫酸。

16.8 分别向硝酸铜、硝酸银、硝酸亚汞、硝酸汞溶液中加入过量碘化钾溶液，问各得到什么产物？写出有关的化学反应方程式。

16.9 设计实验方案，分离下列各组物质：

(1) Zn^{2+} 和 Cd^{2+} ；

(2) Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ；

(3) Ag^+ 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} ；

(4) Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg_2^{2+} 。

16.10 定影过程是用海波溶液溶解胶片上未曝光的溴化银，但用久了的定影液会使胶片“发花”，为什么？

16.11 简述下列实验的现象并写出有关的化学反应方程式。

- (1) 向硝酸银溶液中滴加少量的海波溶液；
- (2) 将硫酸四氨合铜(II)溶液逐渐加热；
- (3) 向硫酸四氨合铜(II)溶液中逐渐滴加盐酸；
- (4) 向失效的定影液中逐渐滴加氢碘酸溶液；
- (5) 向四氯合铜(II)酸钠溶液中滴加碘化钾溶液，再加入适量的海波溶液；

16.12 设计实验方案分离下列两组离子：

- (1) Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} ；
- (2) Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Hg_2^{2+} 。

16.13 试用四种方法鉴别 Hg^{2+} 和 Hg_2^{2+} 溶液。

16.14 通过计算说明，为什么铜能溶于氰化钾溶液并置换出氢气，而银只有在通入空气时才能溶于氰化钾溶液。

已知 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0.799\text{V}$ ， $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})=0.521\text{V}$ ， $K^\circ_{\text{稳}}[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]=1.0\times 10^{24}$ ， $K^\circ_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]=1.0\times 10^{21}$ 。

16.15 选用适当的配体分别将下列沉淀溶解（但不改变金属离子的氧化态），并写出有关的化学反应方程式。

AgI ； AgCN ； $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ； CuCl ； CuS ； $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ； HgI_2 ； HgS ； $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。

16.16 试用两种方法除去 AgNO_3 晶体中含有的少量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 杂质。写出有关的化学反应方程式。

16.17 试用两种方法除去 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 晶体中含有的少量 AgNO_3 杂质。写出有关的化学反应方程式。

16.18 白色固体 A 为三种硝酸盐的混合物，根据下列实验结果判断其具体成分，并写出

有关的化学反应方程式。

- (1) 取少量固体 A 溶于水后，加 NaCl 溶液，有白色沉淀生成；
- (2) 将(1)的沉淀离心分离，离心液分成三份：一份加入少量 Na_2SO_4 ，有白色沉淀生成；第二份加入 K_2CrO_4 溶液，有黄色沉淀生成；第三份加入NaClO有棕黑色沉淀生成；
- (3) 在(1)所得沉淀中加入过量氨水，白色沉淀部分溶解，部分转化为灰白色沉淀；
- (4) 在(3)所得离心液中加入过量硝酸，又有白色沉淀产生。

16.19 根据下列实验结果，判断 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J 各物质的化学式，并写出有关的化学反应方程式。

A（红色固体） $\xrightarrow{\text{加热分解}}$ B（液体）+ C（无色气体）；

B + $\text{HNO}_3 \rightarrow$ D（溶液）+ E（无色气体）；

C（无色气体）+ E（无色气体） $\rightarrow$ F（红棕色气体）；

D（溶液）+ G（溶液） $\rightarrow$ H（红色沉淀）；

H + G（溶液，过量） $\rightarrow$ I（无色溶液）；

C（无色气体）+ G（溶液） $\rightarrow$ J（棕黄色溶液）。

16.20 一固体混合物中可能含有 AgNO_3 、 HgCl_2 、NaCl、 SnCl_2 、 CuSO_4 、 ZnSO_4 。通过下列实验，判断哪些物质肯定存在，哪些物质肯定不存在，哪些物质可能存在。并说明原因。

- (1) 取少量混合物投入水中并微加微热，有白色沉淀生成，溶液澄清后为无色；
- (2) 将沉淀分离后加入氨水，沉淀全部消失，溶液变为蓝色。向蓝色溶液中加入过量盐酸，无沉淀生成；
- (3) 取(1)的滤液加适量氢氧化钠溶液，有白色沉淀生成。该白色沉淀溶于过量的氢氧化钠，但在氨水中只有部分溶解。

16.21 化合物 A 是一种黑色固体，不溶于水、稀醋酸及烧碱溶液，但易溶于热盐酸中，

生成绿色溶液 B。如溶液 B 与铜丝一起煮沸，则逐渐变成土黄色溶液 C。溶液 C 若用大量水稀释会生成白色沉淀 D，D 可溶于氨溶液中生成无色溶液 E。E 暴露于空气中则逐渐变成蓝色溶液 F。往 F 中加入氰化钾溶液时，蓝色消失，生成溶液 G。往 G 中加入锌粉，则生成红色沉淀 H，H 不溶于稀酸和稀碱中，但可溶于热硝酸中生成蓝色溶液 L，往 L 中慢慢加入烧碱溶液则生成蓝色沉淀 J。将 J 过滤出后强热，又生成原来的化合物 A。试确定 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J 各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

16.22 一白色固体溶于水后得无色溶液 A。向 A 溶液中加入氢氧化钠溶液得黄色沉淀 B，B 难溶于过量的氢氧化钠溶液。但 B 可溶于盐酸又得到溶液 A。向 A 中滴加少量氯化亚锡溶液有白色沉淀 C 生成。用过量碘化钾溶液处理 C 得黑色沉淀 D 和无色溶液 E。向 E 中通入硫化氢气体得到黑色沉淀 F，F 难溶于硝酸。但 F 可溶于王水得到乳白色沉淀 G、无色溶液 H 和无色气体 I，I 可使酸性高锰酸钾溶液褪色。试确定 A、B、C、D、E、F、G、H、I 各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

16.23 白色固体 A 可溶于水。将 A 加热分解成白色固体 B 和刺激性无色气体 C，C 能使 KI_3 稀溶液褪色，生成溶液 D。向 D 中加入氯化钡溶液时生成白色沉淀 E，E 不溶于稀硝酸。将固体 B 溶于热盐酸得到溶液 F，向 F 中逐渐加入烧碱溶液或氨水均先生成白色沉淀，后沉淀又溶解，F 若与硫化铵溶液作用，则生成白色沉淀 G。将 G 在空气中灼烧则变成白色固体 B 和无色气体 C。若将 A 溶于稀盐酸，也可得到溶液 F 和气体 C。试确定 A、B、C、D、E、F、G 各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

16.24 黑色化合物 A 不溶于水和稀碱溶液，但溶于浓盐酸得黄色溶液 B。将 B 用水稀释则转化为蓝色溶液 C。向 C 中加入适量碘化钾溶液有黄灰色沉淀 D 生成，再加入适量的大苏打溶液后沉淀转为白色沉淀 E。E 溶于过量大苏打溶液得无色溶液 F。若向 B 中通入二氧化硫后加水稀释则有白色沉淀 G 生成。G 溶于氨水后很快转为蓝色溶液 H。试确定 A、B、C、D、E、F、G 各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

16.25 无色晶体 A 易溶于水，见光或受热易分解。向 A 的水溶液加盐酸得白色沉淀 B。B 溶于氨水得无色溶液 C。向 C 中加盐酸则又得到白色沉淀 B。向 A 的水溶液中滴加少量大苏打溶液立即生成白色沉淀 D，D 很快由白变黄、变棕最后转化为黑色沉淀 E。E 难溶于盐酸、烧碱或大苏打溶液，但与硝酸反应又得到 A 的溶液、乳白色沉淀 F 和无色气体 G，G 遇空气转变为红棕色气体 H。试确定 A、B、C、D、E、F、G、H 各代表何物，写出有关的化学反应方程式。

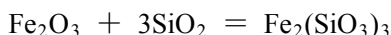
习题解答

16.1 解：辉铜矿 Cu_2S 、黄铜矿 CuFeS_2 、赤铜矿 Cu_2O 、黑铜矿 CuO 、孔雀石 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ 、闪银矿 Ag_2S 、角银矿 AgCl 、黄铜为 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 合金，青铜为 $\text{Cu}-\text{Sn}$ 合金，白铜为 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 闪锌矿 ZnS ，辰砂（朱砂） HgS ，升汞 HgCl_2 ，甘汞 Hg_2Cl_2

16.2 解：（1）Cu 的冶炼

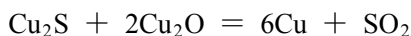
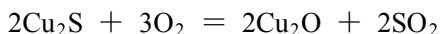


加入石英砂：



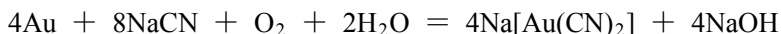
形成矿渣浮在上面。

鼓入空气：

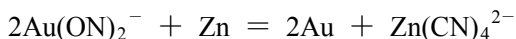


制得的粗铜再经电解提纯。粗铜为阳极，精铜作阴极， CuSO_4 溶液作电解液。在电解后的阳极泥中含有 Au、Ag、Pb、Pd 等金属

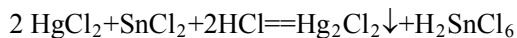
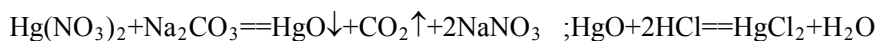
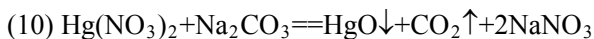
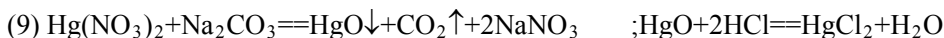
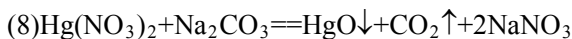
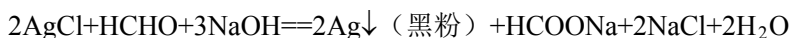
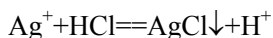
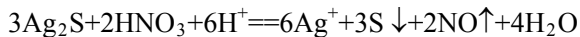
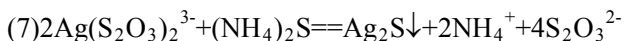
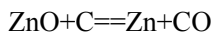
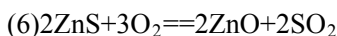
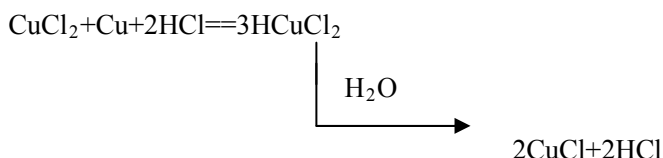
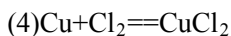
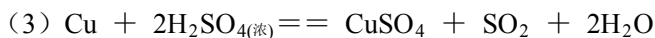
（2）Au 的冶炼



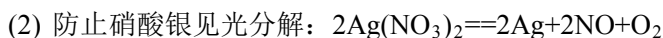
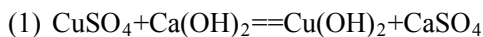
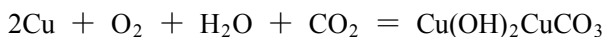
后用 Zn 粉还原:



再电解精炼, 分别以 AgNO_3 、 HAuCl_4 溶液为电解液。

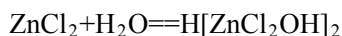


16. 3 解: (1) 铜在潮湿的空气中表面会生成一层铜绿:

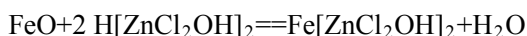


(5)氯化亚汞见光分解为有毒的 HgCl_2 和 Hg .

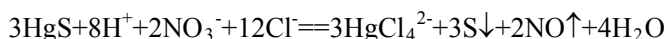
(6)在浓 ZnCl_2 的溶液中有强配合酸 $\text{H}[\text{ZnCl}_2\text{OH}]$ 生成:



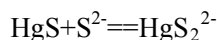
$\text{H}[\text{ZnCl}_2\text{OH}]_2$ 与铁锈反应而除去铁锈,保证了焊接的质量,如:



(7) HgS 与王水反应生成 HgCl_4^{2-} 和 S ,因而 HgS 可溶于王水:



HgS 与 Na_2S 溶液反应生成可溶性 HgS_2^{2-} ,故 HgS 可溶于 Na_2S 溶液:

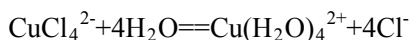


HgS 不溶于 HCl 溶液是因为 HgS 的溶度积常数太小;

HgS 遇 HNO_3 反应生成难溶的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgS}$,因而 HgS 不溶于 HNO_3 溶液。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水解为 HS^- ,则 S^{2-} 浓度很低,故 HgS 不能溶解。

(7) 在 CuCl_2 溶液中存在以下平衡:



在 CuCl_2 浓溶液中,有大量的黄色 CuCl_4^{2-} ,因而溶液显黄色。加水稀释时,溶液中 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 不断增加,当兰色的 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 与黄色的 CuCl_4^{2-} 浓度相当时,溶液显二者的混合色——绿色。继续加水,当溶液中 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 为主时,则溶液显兰色。

16. 4 解: $\text{CuCl}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{Cl}^-$

$$E^\circ(\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}) = 0.52 + 0.059 \lg 1/K_{\text{稳}}^\circ = 0.20(\text{V})$$

浓盐酸中, $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] \approx 12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 设 $[\text{CuCl}_2^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$E^\circ(\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}) = 0.20 + 0.059 \lg \{[\text{CuCl}_2^-]/[\text{Cl}^-]^2\}$$

$$= 0.20 + 0.059 \lg (1/12^2)$$

$$= 0.073(\text{V})$$

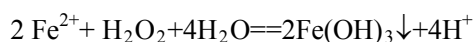
$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2)=0+0.059\lg[\text{H}^+]$$

$$=0.059\lg 12$$

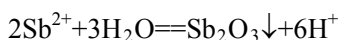
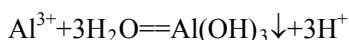
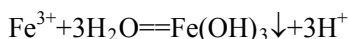
$$=0.064(\text{V})$$

计算结果说明 $E^{\circ}(\text{CuCl}_2/\text{Cu}) \gg E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ，铜不能从浓盐酸中置换出氢气。

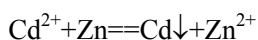
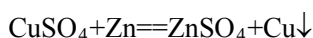
16. 5 解：(1) 用 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}



(2) 用 ZnO 调pH为 5.2，这时， Fe^{3+} , Al^{3+} , Sb^{3+} , 硅酸一起沉淀：



c) Zn 置换 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} ：

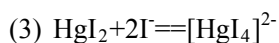
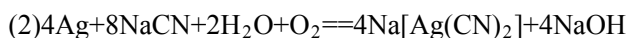


d) Ag_2SO_4 除 去 Cl^- 离 子 : $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl}\downarrow + \text{SO}_4^{2-}$ ， 或

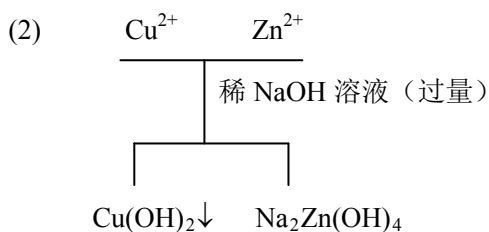
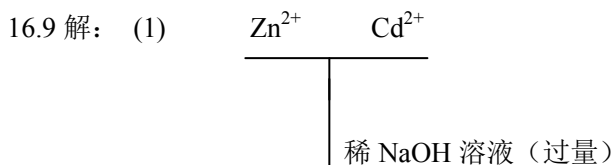
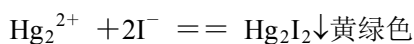
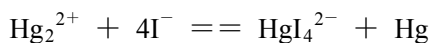
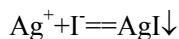
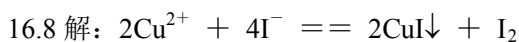
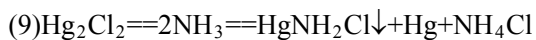
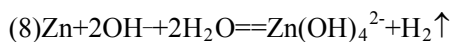
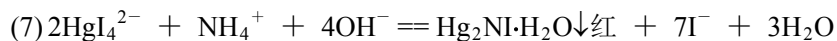
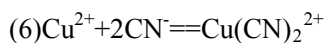


16.6 解：实验结果表明，氯化亚铜和氯化亚汞均为抗磁性物质。 Cu^+ 电子构型为 3d^{10} ，无单电子，则 CuCl 与其抗磁性一致。而 Hg(I) 电子构型为 $5\text{d}^{10}6\text{s}^1$ ，有一个成单电子，故其化合物中 Hg(I) 都以双聚离子 Hg_2^{2+} 的形式存在，这样才与其化合物抗磁性相一致。因而氯化亚汞的组成应写为 Hg_2Cl_2 。

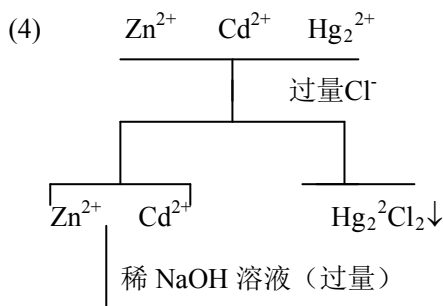
16.7 解：(1) $\text{Cu} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

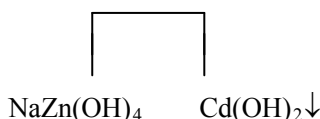


(5)



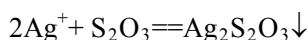
(3)



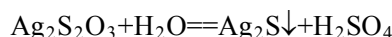


16.10 解：用久了定影液中 $Na_2S_2O_3$ 大部分已与 $AgBr$ 反应生成 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ， $Na_2S_2O_3$ 浓度降低，溶解 $AgBr$ 能力较差。胶片上有些部分的 $AgBr$ 未被溶解而造成胶片“发花”。

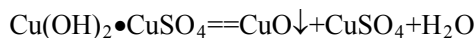
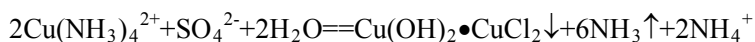
16.11 解：(1) 先有白色沉淀生成：



放置后白色沉淀逐渐变黄、变棕、最后变黑。



(2) 将 $Cu(NH_3)_4SO_4$ 溶液加热，先有淡兰色沉淀生成，后沉淀转为黑色。

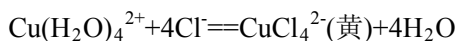


(3) 向 $2Cu(NH_3)_4^{2+} + 2HCl + 2H_2O = Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2 + 4NH_4^+ + 4NH_3$

盐酸过量时，沉淀溶解得兰色溶液。



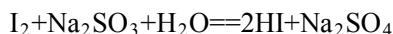
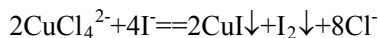
若溶解度较大，盐酸也较浓，则最后溶液中 $CuCl_4^{2-}$ 与 $Cu(H_2O)_4^{2+}$ 浓度相当，溶液显绿色。



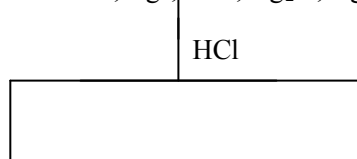
(4) 有黄色沉淀和无色气体生成。

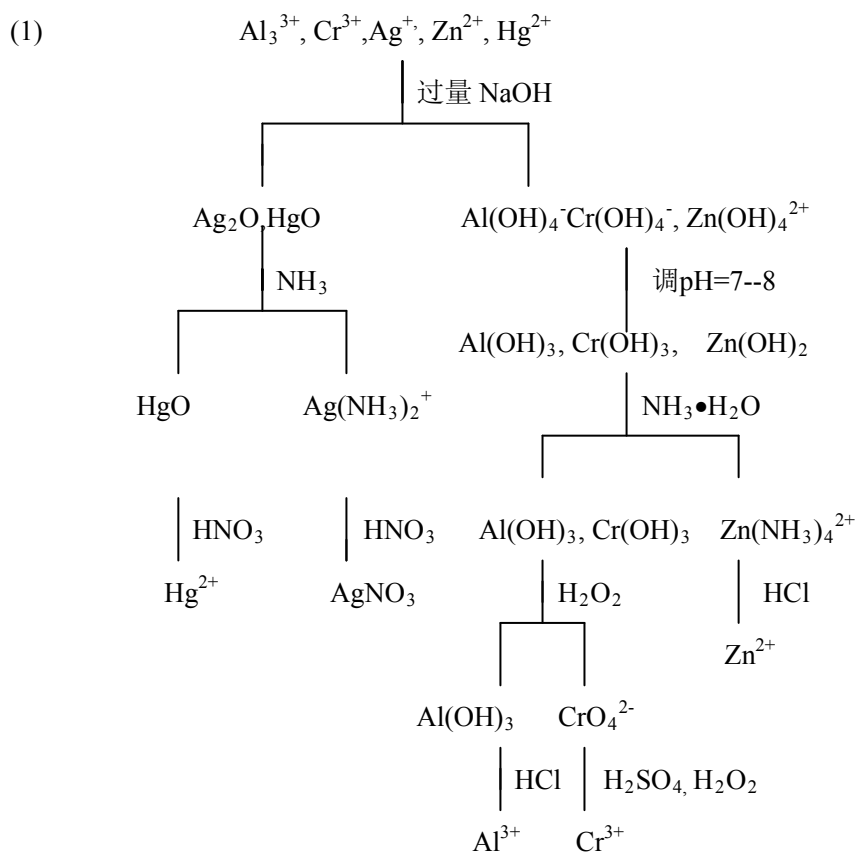
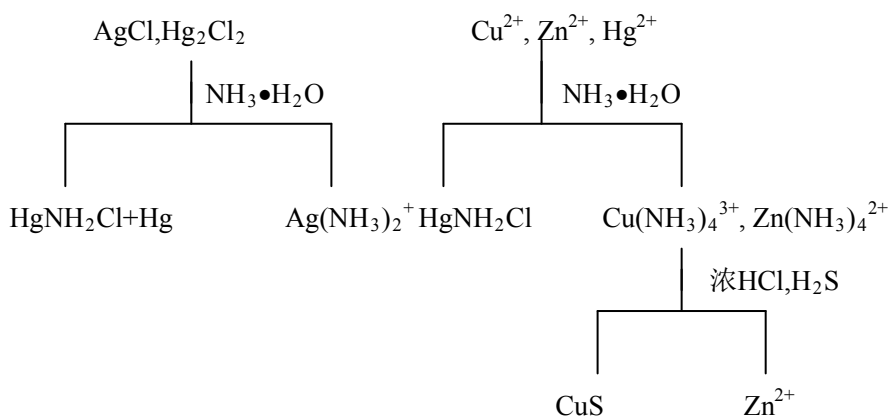


(4) 生成的 CuI 与 I_2 混在一起，沉淀为黄色，当加入 Na_2SO_3 后，沉淀转为白色。



16.12 解： (2) $Cu^{2+}, Ag^+, Zn^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}$

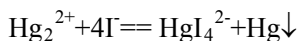
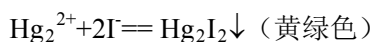
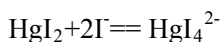
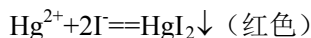




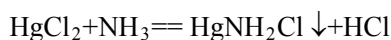
16.13 解: (1) HgCl_2 稍溶于水, 但在过量 Cl^- 离子存在条件下由于形成 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 而溶解;

Hg_2Cl_2 微溶于水，在过量 Cl^- 存在条件下，也不能溶解。

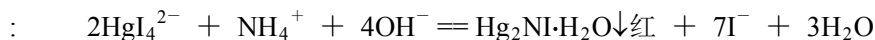
(2) Hg^{2+} 与 I^- 反应，先生成红色 HgI_2 沉淀，当 I^- 过量时生成无色的 HgI_4^{2-} ；而 Hg_2^{2+} 与 I^- 反应，先生成 Hg_2I_2 黄绿色沉淀， I^- 过量时歧化生成 HgI_4^{2-} 和 Hg 。



(3) HgCl_2 与 NH_3 水反应生成白色 HgNH_2Cl 沉淀， Hg_2Cl_2 与 NH_3 水反应，发生歧化反应生成 HgNH_2Cl 和 Hg ：



(4) 检验 NH_4^+ 的典型反应为 NH_4^+ 与奈氏试剂的反应：



16. 14 解：铜溶于 KCN 溶液，发生的反应为：



$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}, E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.521\text{V}, K^\circ_{\text{稳}}[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 1.0 \times 10^{24},$$

$$K^\circ_{\text{稳}}[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1.0 \times 10^{21}.$$

对于电极反应 $\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{CN}^-$

$$E^\circ[\text{Cu}(\text{CN})_2^-/\text{Cu}] = 0.52 + 0.059 \lg(1/K^\circ_{\text{稳}}) = -0.90(\text{V})$$

对于电极反应 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.83\text{V}$ ，实际上， KCN 溶液的 OH^- 浓度低于 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，即 $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) \gg$

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.83\text{V}$ 。由于 $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) \gg E^\circ[\text{Cu}(\text{CN})_2^-/\text{Cu}]$ ，所以 Cu 能溶于 KCN 溶液并置换出氢气。

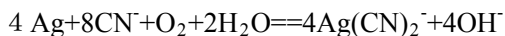
对于电极反应 $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$

$$E^\circ[\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}] = 0.799 + 0.059 \lg 1 / K^\circ_{\text{稳}} = -0.44 \text{V}$$

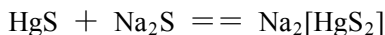
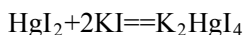
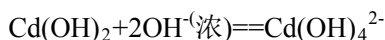
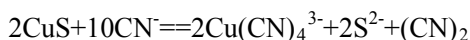
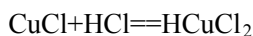
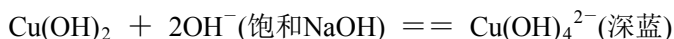
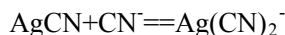
由于 $E^\circ[\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}] \gg E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$, Ag 不能溶于 KCN 溶液置换出氢气。

在通入空气时, $E(\text{O}_2/\text{OH}^-) \cong E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.40 \text{V}$

$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) > E^\circ[\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}]$, 因而在通入空气时, Ag 能溶于 KCN 溶液:

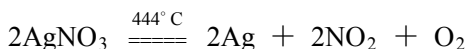


16.15 解: $\text{AgI} + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{I}^-$



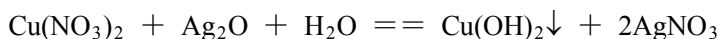
16. 16 解:。除去硝酸银中杂质硝酸铜的方法有两种:

① 在 200—300°C 加热使硝酸铜分解:



然后将加热过的产品溶于水, 过滤除去 CuO, 再加热浓缩、蒸发结晶得到纯硝酸银。

② 将硝酸银溶于水, 加入新制的 Ag_2O , 将 Cu^{2+} 沉淀为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

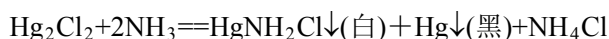
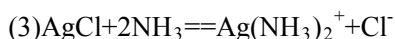
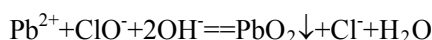
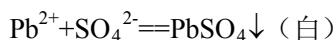
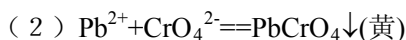
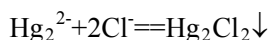


过滤除去 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 再加热浓缩、蒸发结晶得到纯硝酸银。

16.17 解:

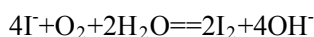
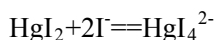
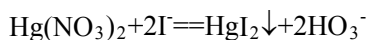
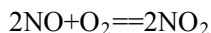
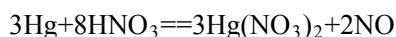
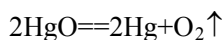
16.18 解: 三种硝酸盐为: $\text{AgNO}_3, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

反应方程式为:



16.19 解: A: HgO, B: Hg, C: O₂, D: Hg(NO₃)₂, E: NO, F: NO₂, G: I⁻, H: HgI₂, I: HgI₄²⁻, J: I₂

有关反应方程式为:



16.20 解: 肯定存在的是 CuSO₄, SnCl₂, ZnSO₄; 肯定不存在的是 AgNO₃, HgCl₂。

由实验 (1), 白色沉淀可能是 AgCl, Hg₂Cl₂, CuCl, Ag₂SO₄, 则混合物中可能有 AgNO₃, HgCl₂, SnCl₂, CuSO₄, ZnSO₄ 中的若干种。

由实验 (2), 沉淀溶于氨水等现象说明, 沉淀中不存在 Hg₂Cl₂, AgCl, Ag₂SO₄, 可以断定原混合物中肯定含有 CuSO₄, SnCl₂, 肯定没有 AgNO₃, HgCl₂。

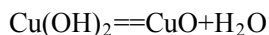
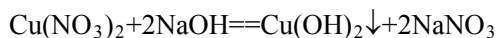
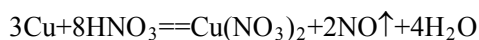
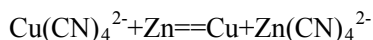
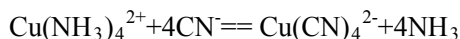
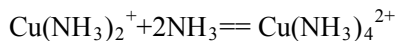
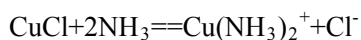
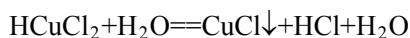
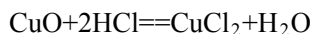


由实验 (3), 原混合物中肯定还有 ZnSO₄。

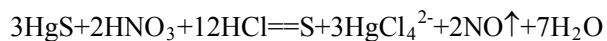
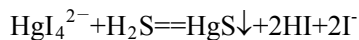
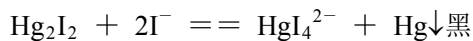
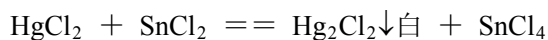
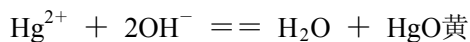
16. 21 解: A: CuO, B: CuCl₂, C: HcuCl₂, D: CuCl, E: Cu(NH₃)₂⁺, F: Cu(NH₃)₄²⁺, G:

H:Cu, I:Cu(NO₃)₂, J:Cu(OH)₂

有关反应方程式为:

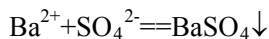
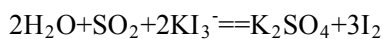
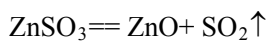


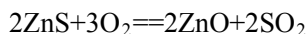
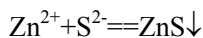
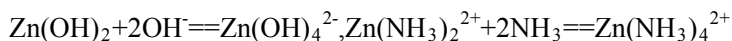
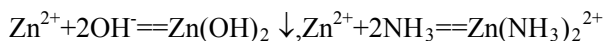
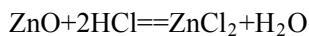
16.22 解: A: HgCl₂, B: HgO, C: Hg₂Cl₂, D: Hg, E: HgI₄²⁻, F: HgS, G: S, H: HgCl₄²⁻, I: NO.



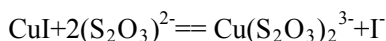
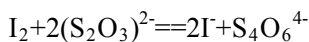
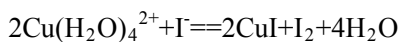
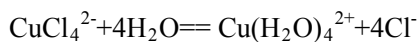
16.23 解: A: ZnSO₃, B: ZnO, C: SO₂, D: K₂SO₄, E: BaSO₄, F: ZnCl₂, G: ZnS

有关反应方程式为:

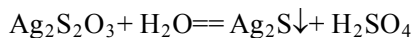
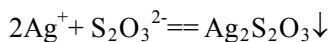
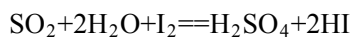
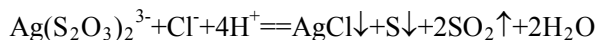
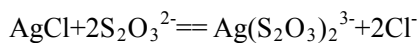
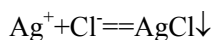




16.24 解: A: CuO , B: CuCl_4^{2-} , C: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, D: $\text{CuI} + \text{I}_2$, E: CuI , F: $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, G: CuCl ,
H: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$



16.25 解: A: AgNO_3 , B: AgCl , C: $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, D: $\text{AgCl} + \text{S}$, E: SO_2 , F: H_2SO_4 , G: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
H: Ag_2S .



第十七章 副族元素(II)—过渡元素

习 题

17.1 简述钛钢的特点和用途。

17.2 如何由金红石矿提炼金属钛？简述工艺路线并写出有关的化学反应方程式。

17.3 写出铅白、钛白、立德粉的化学组成，简述钛白作颜料的优点。如何由钛铁矿制备钛白粉？简述工艺路线并写出有关的化学反应方程式。

17.4 如何由钛铁矿制备无水 TiCl_3 ？简述工艺路线并写出有关的化学反应方程式。

17.5 根据下述实验，说明产生各现象的原因并写出有关的化学反应方程式。

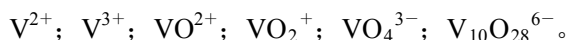
- (1) 打开盛有四氯化钛的试剂瓶，立即冒白烟；
- (2) 向上述试剂瓶中加入浓盐酸和金属锌粒，得到紫色溶液；
- (3) 向上述紫色溶液中加入烧碱溶液，析出紫色沉淀；
- (4) 将上述紫色沉淀滤出，先用硝酸溶解，再加入适量烧碱溶液，有白色沉淀生成；
- (5) 将(4)中得到的白色沉淀过滤、灼烧后与碳酸钡共熔，得到一种制造电容器常用的具有较大介电常数的物质。

17.6 完成并配平有关的化学反应方程式。

- (1) 金属钛溶于氢氟酸；
- (2) 将双氧水加入硫酸氧钛溶液；
- (3) 金属钛溶于盐酸；
- (4) 四氯化钛溶于浓盐酸；
- (5) 将硫酸铁溶液滴入 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。

17.7 简述钒钢和钼钢的特点和用途。

17.8 给出下列离子在水溶液中的颜色：



17.9 向含有 V^{2+} 的酸性溶液中滴加 KMnO_4 溶液，溶液的颜色如何变化？说明原因并写出有关的化学反应方程式。

17.10 完成并配平有关的化学反应方程式。

- (1) 五氧化二钒溶于浓盐酸;
- (2) 五氧化二钒溶于烧碱溶液;
- (3) 金属钽溶于氢氟酸与硝酸的混合溶液;
- (4) 钒酸铵加热分解;
- (5) 在含有 V(V) 的强酸性溶液中加入双氧水。

17.11 简述铬钢的性质特点和用途。写出几种常用不锈钢的组成。

17.12 简述以铬铁矿为主要原料制备单质铬的工艺路线, 并写出有关的化学反应方程式。

17.13 简述 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 在化学性质上的异同。如何分离鉴定溶液中的 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 。

17.14 如何实现 Cr(III) 与 Cr(VI) 之间的相互转化? 写出有关的化学反应方程式。

17.15 举例说明什么是同多酸, 什么是杂多酸?

17.16 如何分离溶液中的 SO_4^{2-} 和 CrO_4^{2-} ? 写出有关的化学反应方程式。

17.17 为什么 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是紫色的, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ 是浅红色的, 而 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是黄色的?

17.18 写出以重铬酸钾为主要原料制备铬绿和铬红的化学反应方程式。

17.19 含铬的某化合物 A 是橙红色易溶于水的固体, A 溶于浓盐酸放出黄绿色气体 B 并得到暗绿色溶液 C。向 C 中加入氢氧化钾溶液, 先生成灰蓝色沉淀 D, 继续加氢氧化钾则沉淀 D 消失并得到深绿色溶液 E。向 E 中加入双氧水并加热得到黄色溶液 F, 用酸酸化 F 又得到含 A 的溶液。试确定 A、B、C、D、E、F 各为何物, 写出有关的化学反应方程式。

17.20 完成并配平有关的化学反应方程式。

- (1) 单质铬溶于除去氧气的稀盐酸;
- (2) 将氯气通入亚铬酸盐溶液中;
- (3) 在戊醇存在时向重铬酸钾溶液中加入双氧水;
- (4) 向重铬酸钾溶液中滴加硝酸银;

(5) 磷钼酸铵的生成。

17.21 简述锰钢的性质特点和用途。

17.22 写出以软锰矿为主要原料制备高锰酸钾、二氧化锰及单质锰的化学反应方程式。

17.23 分别向酸性、碱性、中性高锰酸钾溶液中滴加亚硫酸钠溶液，各得到什么还原产物？
写出有关的化学反应方程式。

17.24 根据锰的元素电势图，说明在酸性溶液中 MnO_4^{2-} 和 Mn^{3+} 容易歧化的原因，计算298K时它们歧化反应的标准平衡常数。

17.25 试用三种氧化剂将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- ，说明反应条件并写出相关的反应方程式。

17.26 为什么工业生产的高锰酸盐和重铬酸盐主要是钾盐而不是钠盐？

17.27 用实验事实说明 KMnO_4 的氧化能力比 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 强。

17.28 已知在同酸度的溶液中高锰酸钾的氧化性比重铬酸钾强，为什么在实验室配制洗液时选用重铬酸钾与浓硫酸而不用高锰酸钾与浓硫酸呢？

17.29 根据有关的电极电势说明 MnO_2 可以催化过氧化氢溶液分解。

17.30 在酸性溶液中 MnO_4^- 与 Mn^{2+} 容易反应生成 MnO_2 沉淀，但在定量分析中常用 KMnO_4 溶液氧化 Fe^{2+} 的方法测定酸性溶液中 Fe^{2+} 的含量。二者是否矛盾？

17.31 写出有关的化学反应方程式。

(1) 二氧化锰溶于浓硫酸；

(2) 向硫酸锰溶液中加入烧碱溶液，之后再通入空气；

(3) 向高锰酸钾溶液中滴加双氧水；

(4) 高锰酸钾溶液加入硫酸锰溶液；

(5) 硝酸锰加热分解。

17.32 简述生铁、熟铁、钢的组成和性质区别。

17.33 分别向含有 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的三种溶液中加入 NaOH 溶液并置于空气中，结果如何？写出有关的化学反应方程式。

17.34 解释下列现象并写出有关的化学反应方程式。

- (1) Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 均可快速催化过氧化氢分解;
- (2) 向黄血盐溶液中滴加碘水, 溶液由黄色变为红色;
- (3) 向含少量 FeCl_3 的溶液中加入过量饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液后, 滴加少量 KSCN 溶液并不出现红色, 但当再滴加盐酸后溶液立即变红;
- (4) 将浓 CoCl_2 溶液加热, 溶液由粉红变为蓝色; 再滴加 AgNO_3 溶液后溶液又由蓝色变为红色并有白色沉淀生成;
- (5) 将 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ 溶液加热有墨绿色沉淀生成, 溶液冷却后再加入氨水沉淀又溶解;
- (6) 在酸性水溶液中 Co^{3+} 常被还原为 Co^{2+} , 但 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 却能稳定存在;
- (7) Fe^{3+} 能将 I^- 氧化成 I_2 , 但 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 却不能;
- (8) Fe^{3+} 溶液能腐蚀 Cu , 而 Cu^{2+} 溶液又能腐蚀 Fe ;
- (9) 稀溶液可以作显隐墨水;
- (10) 淡黄色的硝酸铁溶液加热变棕红色。

17.35 完成下列制备过程, 写出有关的化学反应方程式。

- (1) 由黑钨矿制备金属钨;
- (2) 从辉钼矿提取金属钼;
- (3) 由 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 制备无水 CoCl_2 ;
- (4) 从原铂矿提取金属铂;
- (5) 由粗镍制高纯镍。

17.36 分离下列各组离子。

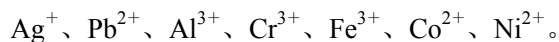
- (1) Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} ;
- (2) Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} ;
- (3) Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} ;

(4) Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} ;

(5) Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 。

17.37 鉴别 MnO_2 、 PbO_2 、 Fe_3O_4 三种棕黑色粉末。写出有关的化学反应方程式。

17.38 不用硫化氢和硫化物，分离溶液中的下列离子：



17.39 简述变色硅胶的工作原理。

17.40 实验室使用铂丝、铂坩埚、铂蒸发皿等铂制仪器时，应严格遵守哪些规定？请说明原因。

17.41 写出下列物质的化学组成：

摩尔盐；赤血盐；黄血盐；铬黄；铬红；铬绿；镉黄；钛白；铅白；锌白；锌钡白。

17.42 蔡斯（Zeise）盐 $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ 是如何制备的？简述蔡斯盐的成键情况和在有机化学中的应用。

17.43 目前常用的有效抗癌药物是哪一类化合物？其成键结构如何？

17.44 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 可由 FeSO_4 与 KCN 直接在溶液中制备，但 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 却不能由 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KCN 直接在水溶液中制备，为什么？应如何制备 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ？

17.45 完成并配平有关的化学反应方程式。

(1) Co_2O_3 溶于盐酸；

(2) $\text{Co}(\text{OH})_3$ 溶于稀硫酸；

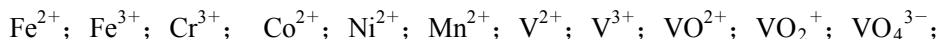
(3) 用 PdCl_2 溶液定性检验氢气中的一氧化碳；

(4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶于碱性次氯酸钠溶液；

(5) $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 溶于水；

(6) 将硫化氢通入 FeCl_3 溶液。

17.46 说明下列水合离子的颜色。



CrO_4^{2-} ; MnO_4^- ; MnO_4^{2-} ; $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$; ReO_4^- ; MoO_4^{2-} ; WO_4^{2-} ; FeO_4^{2-} ;
 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$; $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 。

17.47 已知游离CO的C—O伸缩振动的红外吸收 2143cm^{-1} 处，与金属配位后，C—O键的振动频率有所降低。试解释下列实验结果：

(1) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 中的C—O伸缩振动吸收分别位于 2046cm^{-1} 、 1883cm^{-1} 、 1778cm^{-1} 处，波数依次减小；

(2) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 中C—O振动吸收峰有两个，分别位于 1800cm^{-1} 和 2000cm^{-1} 处。

17.48 回答下列问题：

- (1) 多数金属为银白色（或带有淡灰色），哪些金属的颜色比较特殊？
- (2) 哪种金属的导电性最好？
- (3) 哪种金属的延展性最好？
- (4) 哪种金属的硬度最大？
- (5) 哪种金属的密度最大？哪种金属的密度最小？
- (6) 哪种金属的熔点最高？哪种金属的熔点最低？哪种金属的熔沸点差值最大？
- (7) 哪些金属难溶于硝酸？
- (8) 哪些金属难溶于王水？

17.49 绿色固体混合物中可能含有 K_2MnO_4 、 MnO_2 、 NiSO_4 、 Cr_2O_3 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。根据下列实验结果确定哪些物质肯定存在？哪些物质肯定不存在？

- (1) 混合物溶于浓 NaOH 溶液得绿色溶液；
- (2) 混合物溶于硝酸溶液得紫色溶液；
- (3) 将混合物溶于水并通入 CO_2 得紫色溶液和棕色沉淀。过滤后滤液用稀硝酸酸化，再加入过量 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，则紫色褪去同时有不溶于酸的白色沉淀生成；将棕色沉淀加入浓盐酸并微热有黄绿色气体放出。

17.50 已知两种含钴的化合物，组成均为 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$ 。一种溶于水后加入硝酸银溶液

有淡黄色沉淀生成，但加入氯化钡溶液时不生成白色沉淀；另一种溶于水后恰恰相反，加入硝酸银无沉淀生成，但加入氯化钡后有白色沉淀生成。请说明两种化合物的实际组成。

17.51 化合物A为无色液体。A在潮湿的空气中冒白烟。向A的水溶液中加入 AgNO_3 溶液有不溶于硝酸的白色沉淀B生成，B易溶于氨水。将锌粒投入A的盐酸溶液中，可得到紫色溶液C。向C中加入 NaOH 溶液至碱性则有紫色沉淀D生成。将D滤出、洗净后溶于硝酸得无色溶液E。将溶液E加热得白色沉淀F。请判断A、B、C、D、E、F各为何物？写出有关的化学反应方程式。

17.52 某混合溶液中含有三种阴离子。向该溶液中加入 AgNO_3 溶液有沉淀生成，溶液变为紫红色。将沉淀滤出并用水洗净发现颜色为橙黄色，将洗净后的沉淀溶于硝酸，发现部分沉淀溶解，溶液变为橙红色，不溶解的沉淀为白色。向滤出沉淀后的紫红色溶液中加入亚硫酸钠溶液，发现紫红色褪去并有灰褐色沉淀生成。判断原溶液中有哪三种阴离子，解释现象并写出有关的化学反应方程式。

17.53 某固体混合物中可能含有 KI 、 SnCl_2 、 CuSO_4 、 ZnSO_4 、 FeCl_3 、 CoCl_2 和 NiSO_4 。通过下列实验判断哪些物质肯定存在，哪些物质肯定不存在。说明原因并写出有关的化学反应方程式。

(1) 取少许固体溶入稀硫酸，无沉淀生成；

(2) 将混合物溶于过量氨水，有灰绿色沉淀生成，溶液为蓝色；

(3) 将混合物溶于水再与 KSCN 溶液作用，颜色无明显变化；

(4) 向混合物的水溶液中加入过量 NaOH 溶液有沉淀生成，溶液几乎为无色。过滤后，向滤液中缓慢滴加盐酸时，有白色沉淀生成；

(5) 向混合物的溶液中滴加 AgNO_3 溶液，有白色沉淀生成。沉淀不溶于硝酸但溶于氨水。

17.54 橙红色晶体A受热剧烈分解得到绿色固体B和无色无味气体C。C与 KMnO_4 、 KI 等溶

液均不发生反应。将B与烧碱共熔后，溶于水得深绿色溶液C。向C中加入 H_2O_2 得黄色溶液D。将A溶于稀硫酸后加入 Na_2SO_3 得绿色溶液F。向F中加入过量NaOH溶液和溴水又得到黄色溶液D。请判断A、B、C、D各为何物？写出有关的化学反应方程式。

17.55 混合溶液A呈紫红色。向A中加入浓盐酸并微热得蓝色溶液B和黄绿色气体C。向A中加入NaOH溶液得棕黑色沉淀D和绿色溶液E。向A中通入过量 SO_2 最后得到粉红色溶液F。向F中加入过量浓氨水得白色沉淀G和棕黄色溶液H。G在空气中缓慢转变为棕色沉淀。将D与少量G混合后再加入硫酸又得到紫红色溶液A。请判断A、B、C、D、E、F、G、H各为何物？写出有关的化学反应方程式。

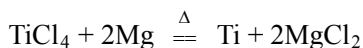
17.56 A的水合物为紫色晶体。向溶解A的水溶液中加入纯碱溶液有蓝灰色沉淀B生成。B溶于过量NaOH溶液得绿色溶液C。向C中滴加 H_2O_2 得黄色溶液D。取少量D经醋酸酸化后加入 BaCl_2 溶液则析出黄色沉淀E。将D用硫酸酸化后通入 H_2S 气体得到绿色溶液F和乳白色沉淀G。将A溶于中等浓度的硫酸后再加入淀粉-KI溶液，溶液变蓝同时放出无色气体H。H在空气中逐渐变为棕色气体I。请判断A、B、C、D、E、F、G、H、I各为何物？写出有关的化学反应方程式。

17.57 将墨绿色晶体A溶于水后加入烧碱溶液和双氧水并微热，得到红棕色沉淀B和溶液C。将B和C离心分离，加热分离后的溶液C可放出无色气体D，D能使红色湿润的石蕊试纸变蓝。沉淀B溶于盐酸得黄色溶液E，向E中加入KSCN溶液得到红色溶液F。向F中滴加 SnCl_2 溶液则红色褪去，再滴加赤血盐溶液有蓝色沉淀G生成。向A的水溶液中滴加 BaCl_2 溶液生成白色沉淀H，H不溶于稀硝酸。请判断A、B、C、D、E、F、G、H各为何物？写出有关的化学反应方程式。

习题解答

17.1 解：抗腐蚀、可塑性比铁好，密度小于铁，常用来制作钛钢。主要用处：造船、飞机、发动机、人造骨骼等。

17.2 解：
$$\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$$



用稀盐酸溶解 MgCl_2 和过量的 Mg 的海面状的“海面钛”，再用电弧炉熔融成钛锭。

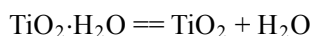
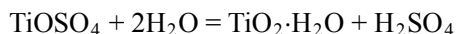
17. 3 解：铅白： $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$

 锌白： ZnO

 钛白： TiO_2

工业产品为钛白，折射率高，附着力强、遮盖力大、化学性能稳定，是锌白、铅白、立德粉等白色颜料所不能比拟的。

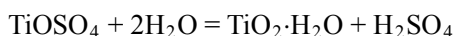
 钛白的生产：



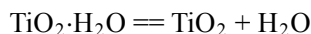
17.4 解：（1）钛铁矿与浓硫酸反应：



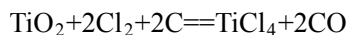
 （2）将硫酸氧钛加热分解：



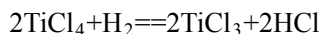
e) 加热分解钛酸



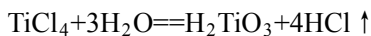
f) 二氧化钛与氯气和碳在高温下反应：



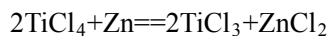
 （5）四氯化钛与氢气反应得到三氯化钛：



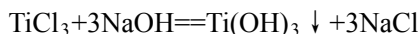
17. 5 解：（1）四氯化钛水解产生氯化氢，氯化氢挥发即产生白烟：



 i. 液变为紫色说明有三氯化钛生成：



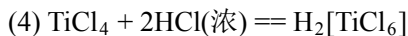
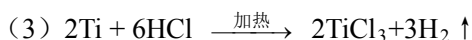
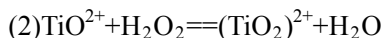
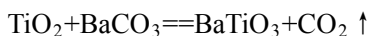
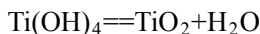
ii. 色沉淀生成说明有氢氧化钛生成:



(6) 氢氧化钛先溶于硝酸被氧化, 然后又与氢氧化钠反应生成白色沉淀:



(7) 得到钛酸钡固体:



(5)

17.7 解: 钒钢: 韧性、弹性好、耐腐蚀、抗冲击, 主要制作弹簧(板); 钼钢抗酸碱腐蚀, 用于制作化学反应设备; 钽不被人体所排斥、反应活性低, 常用于制造人体假肢。

17. 8 解: VO_2^+ : 黄色;

VO^{2+} : 兰色;

V^{3+} : 绿色;

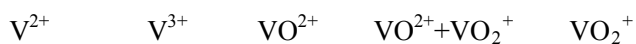
V^{2+} : 紫色;

VO_4^{3-} : 无色;

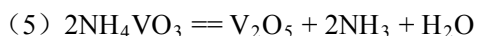
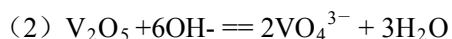
$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$: 橙红色。

17.9 解: 向酸性的 V^{2+} 滴加 KMnO_4 溶液, 溶液的颜色变化及对应钒的存在形式为:

紫色 $\longrightarrow$ 绿色 $\longrightarrow$ 兰色 $\longrightarrow$ 绿色 $\longrightarrow$ 黄色



17.10 解: (1) $\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{VOCl}_2 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



17. 11 解: 铬钢抗腐蚀性很强、硬度大, 许多日用金属制品通常都在表面电镀铬加以保护。

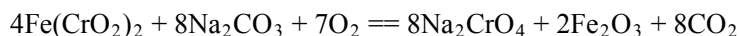
一些刀具、钻头都是铬钢制作的。

铬钢: Cr: 0.5~1%、Si: 0.75%、Mn: 0.5~1.25%;

不锈钢: Cr: 18%、Mn: 8%

不锈铁 (民用不锈钢): Cr: ~14%。

17. 12 解: (1) 高温煅烧

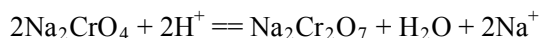


加入纯碱和白云石使 SiO_2 变为 CaSiO_3 、 Al_2O_3 变为 NaAlO_2 。

(2) 水浸、过滤、除渣, 滤液用酸调 PH = 7~8

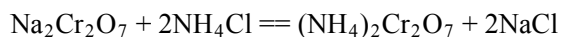


(3) 过滤除区 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 溶滤液加酸使铬酸钠转化为重铬酸钠

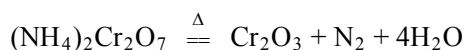


浓缩结晶的红矾钠。

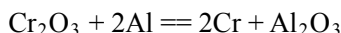
(4) 红矾钠溶液与氯化铵溶液混合, 根据溶解度曲线调节温度制备重铬酸铵



(5) 加热分解重铬酸铵制得铬绿



(6) 用铝粉还原铬绿制得单质铬

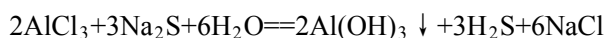
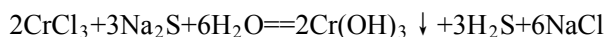


17. 13 解: Cr^{3+} 和 Al^{3+} 有效电荷相近, 因而两者有相似之处:

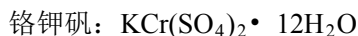
a) 氢氧化物都具有两性, 易溶于 NaOH 溶液:



b) 都易溶于水, 生成氢氧化物沉淀:



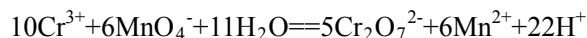
c) 易生成矾:



Cr^{3+} 的电子构型为 $3d^{10}4s^0$, Al^{3+} 电子构型为 $2s^22p^63s^0$ 。由于二者的电子构型不同, Cr^{3+} 有d轨道和d电子, 而 Al^{3+} 无d轨道且处于稳定状态, 使 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 在化学性质上有许多不同之处。

a) 生成配合物能力不同。 Cr^{3+} 易生成配合物能力较差。如 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ 等。

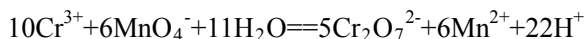
b) 还原能力不同。 Al^{3+} 为稳定结构, 无还原性, 而碱性和酸性介质都有还原性。

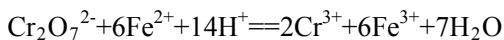


③ Cr^{3+} 化合物一般有颜色, 而 Al^{3+} 化合物一般有颜色, 如 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 紫色,

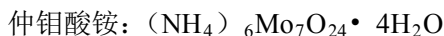
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 黄色, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 绿色。

17.14 解: Cr(III) 和 Cr(VI) 转化方程式为:



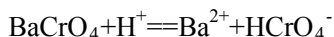


17. 15 解：一些含氧酸，彼此聚合成较复杂的多酸。有二个以上相同酸酐和水分子组成的酸叫同多酸。有两个以上不同种类的酸酐和水分子组成的酸叫杂多酸。如：



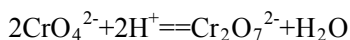
17. 16 解： BaCrO_4 溶于硝酸而 BaSO_4 不溶于硝酸，可从以下两方面来讨论。

a) HCrO_4^- 为弱酸，而 HSO_4^- 却为中强酸，因而 BaCrO_4 存在以下平衡：



在强酸溶液中，平衡右移， BaCrO_4 。

b) 酸中 CrO_4^{2-} 发生聚合反应：

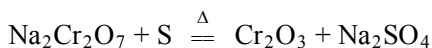


$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 生成的 BaCr_2O_7 溶解度较大，使 BaCrO_4 能溶于强酸。

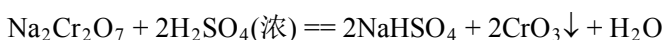
17. 17 解：这种现象可由晶体场理论解释：在 Cr(III) 的八面体配离子中，3d轨道由于受配位体的影响而分裂成能量较低的 d_ϵ 轨道和能量较高 d_t 轨道， Cr^{3+} 离子的3个d电子总是处于较低的

d_ϵ 轨道中。如果配离子的3d轨道分裂能 Δ 。越大，那么处于 d_ϵ 轨道的电子越不容易激发。激发时需要吸收波长短即能量较高的紫色光部分，这时离子显黄或红色。相反，如果分裂能越小，那么处于 d_ϵ 轨道的电子就越容易激发，激发时只需吸收长波的红光或黄光部分，这时配离子显紫色或紫红色。已知分裂能与配位体的场强有关， NH_3 分子的场强约为 H_2O 分子的1.25倍，因此在 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中的d轨道分裂能大于 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的分裂能，从而前者显黄色而后者显紫色。

17. 18 解：高温下用单质硫还原红矾钠也可以制备铬绿：



铬红的制备是用红矾钠与浓硫酸作用：



17.19 解:

17. 20 解: (1) $\text{Cr} + 2\text{HCl} = \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$

(2)

(3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}_5 \text{蓝} + 5\text{H}_2\text{O}$

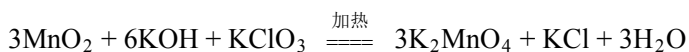
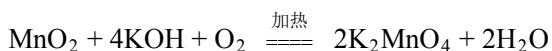
(4) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$

(5) $12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 21\text{HNO}_3 = (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \downarrow \text{黄} + 12\text{H}_2\text{O} + 21\text{NH}_4\text{NO}_3$

17. 21 解: 冶金工业锰主要用来制造锰钢, 锰钢具有及其优良的韧性和抗冲击性, 所以是加工制造钢轨、齿轮、履带、轴承的主要原料。

17. 22 解: 工业上主要从软锰矿 (MnO_2) 制备高锰酸钾:

(1) 在熔融碱中用 O_2 (或 KClO_3)氧化 MnO_2

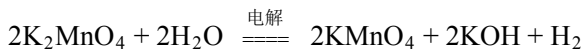


(2) 将反应完后的矿样用水浸取, 过滤除去残渣, 向滤液中通入 CO_2 使 K_2MnO_4 歧化成 KMnO_4 和 MnO_2 :

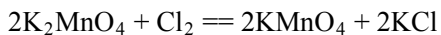


(3) 过滤除去 MnO_2 , 滤液加热蒸发、浓缩、结晶得 KMnO_4 晶体产品。

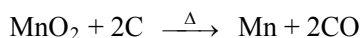
通过向 K_2MnO_4 溶液中通入 CO_2 使 K_2MnO_4 歧化生产 KMnO_4 的方法产率最高只有66%, 实际生产中常用电解的方法将 K_2MnO_4 氧化成 KMnO_4 :



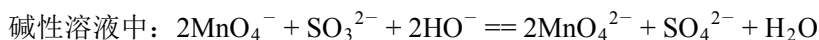
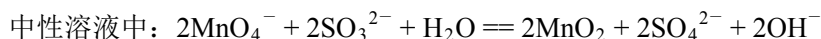
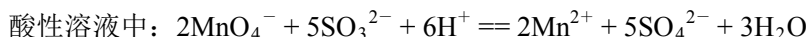
或者通入 Cl_2 氯气将 K_2MnO_4 氧化成 KMnO_4 :



g) 备单质锰:



17. 23 解：高锰酸钾最重要的化学性质是强氧化性，其还原产物随酸度不同而异；

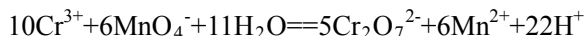


17. 24 解：



17. 26 解：

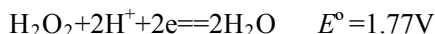
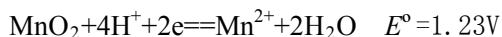
17. 27 解：向 Cr^{3+} 的溶液中滴加高锰酸钾溶液，高锰酸钾溶液的紫色消失，发生了下列反应：



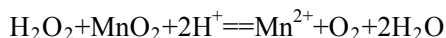
上述实验现象及反应方程式说明高锰酸钾氧化性强于重铬酸钾。

17. 28 解：

17. 29 解：有关的标准电极电势如下：



因 $E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \gg E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ ，所以， MnO_2 又可将 H_2O_2 氧化成 O_2 ：



以上两反应不断交替进行， H_2O_2 不断分解，因此， Mn^{2+} 、 MnO_2 均可催化 H_2O_2 分解反应。

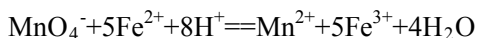
17. 30 解：不矛盾。可以从以下两个方面考虑：

a) 两个反应的电动势不同。



$$E^{\circ} = E^{\circ} (\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - E^{\circ} (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$$

$$= 1.70 - 1.23 = 0.47\text{V}$$

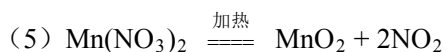
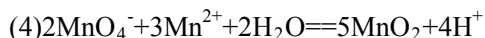
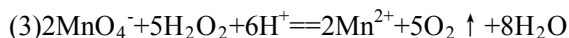
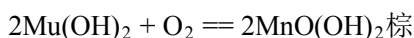


$$E^{\circ} = 1.51 - 0.77 = 0.74\text{V}$$

可见， MnO_4^- 更容易氧化 Fe^{2+} 。

b) MnO_4^- 与 Mn^{2+} 反应为慢反应，而 MnO_4^- 与 Fe^{2+} 的反应为快反应。而且二者的反应速率相差悬殊。

17.31 解：(1) $4\text{MnO}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

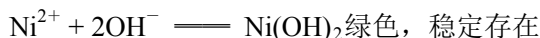
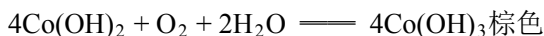
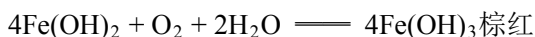
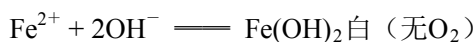


17. 32 解：铸铁（生铁）：含 2%~5% 的 C 和一定量的 P, Mn, Si 等，性质硬而脆。常用来浇铸成大型机器部件，如机床底座、柴油机的飞轮、下水管道、下水道井盖等。

钢：含 0.5%~1.0% 的 C，硬度与铸铁相近但有弹性。主要用于制造建筑材料（钢筋、螺纹钢）、弹簧、钢板及其他多种机械。

锻铁（熟铁）：含 $\text{C} \leq 0.5\%$ ，硬度比铸铁和钢小的多，基本上无弹性，延展性良好，常用来锻打成各种器具。

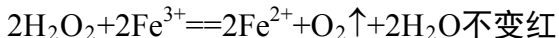
17. 33 解：在缺氧的碱性溶液中 Fe^{2+} 生成白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀，但很快就被溶解于水中的 O_2 氧化，颜色由白变黑最后变成红棕色（生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）； Co^{2+} 在碱性溶液中生成粉红色的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀，当把 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 暴露于空气中时，它会慢慢变成棕色的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ ； Ni^{2+} 在碱性溶液中生成绿色的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，无论在水溶液中还是暴露于空气中， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 都能稳定存在。



17.34 解: (1) 电极反应:

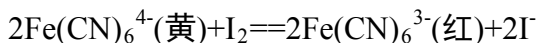


由以上电极反应及数据可得: $E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$, 则以下两反应均可发生。

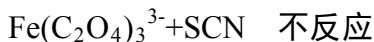
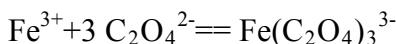


故 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 均可快速催化过氧化氢的分解。

2. 因为发生了以下反应:

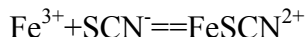
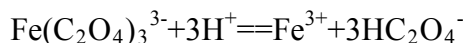


(3) FeCl_3 遇 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 生成稳定的 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, 其稳定性比 FeSCN^{2+} 高, 因而加入少量的KSCN溶液不变红。

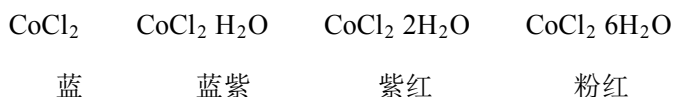


在加入盐酸时, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 转变为 HC_2O_4^- 弱酸或 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中强酸。而使

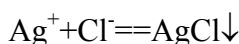
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 破坏, 再由 Fe^{3+} 和 SCN^- 结合使溶液变红。



(4) CoCl_2 无水显蓝色，当吸收结晶水时，随着结晶水分子的增多，颜色逐渐改变：



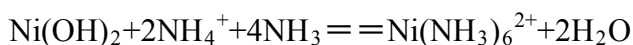
生成白色沉淀是因为有氯化银生成：



(5) 水浴加热一段时间后，有绿色沉淀生成。

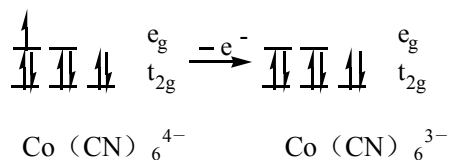


再加入氨水，沉淀又溶解，得兰色溶液。



Co^{3+} 正点荷高，极化能力强，得电子能力强，极易得一个电子，因而 Co^{3+} 的简单盐不稳定，而 Co^{2+} 简单盐稳定。

当与某些强场配体生成配合物时： $3d^6$ 电子构型的 Co^{3+} 在八面体场中 t_{2g} 轨道全充满， e_g 轨道全空，分裂能大，晶体场稳定化能大，因而配离子很稳定，如 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 。而 $3d^7$ 电子构型的 Co^{2+} 在八面体强场中，高能量的 e_g 轨道上有一个电子，该电子能量高而极易失去，因而配离子很不稳定，如 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ ：



7 由电极电势：

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V},$$

$$E[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0.36\text{V}$$

$$E(\text{I}_2/\text{I}) = 0.5355\text{V}$$

故 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \gg E(\text{I}_2/\text{I})$ ，而 $E[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \ll E(\text{I}_2/\text{I})$ ，所以 Fe^{3+} 能

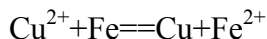
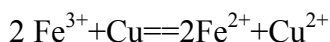
将I⁻氧化为I₂，而Fe(CN)₆³⁻不能。

(8) 由 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$,

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.521\text{V},$$

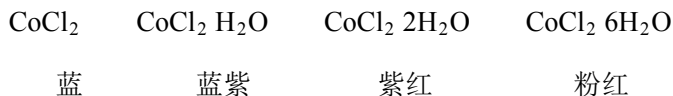
$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402\text{V}$$

$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, 故反应:



均可发生。

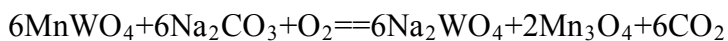
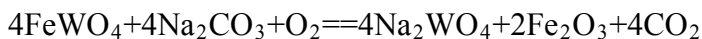
(9) CoCl₂ 无水显蓝色，当吸收结晶水时，随着结晶水分子的增多，颜色逐渐改变:



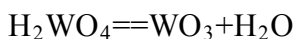
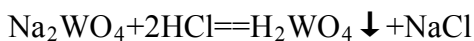
变色硅胶就是在硅胶形成后用CoCl₂溶液浸泡，之后造粒、烘干而成。在战争年代，稀CoCl₂水溶液可以作显隐墨水。因为稀的CoCl₂溶液写在纸上几乎无色，但用火一烤就会显示出无水CoCl₂的蓝色

(10)

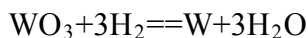
17. 35 解: (1) 用碱熔法处理黑钨矿，在空气的参与下发生下述反应:



用水浸取钨酸钠，过滤后，用盐酸酸化，得黄色的钨酸钠沉淀，将钨酸钠加热脱水得黄色的三氧化钨:



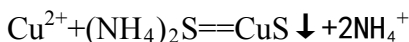
再用氢气还原三氧化钨，即得粉末状钨:



(2) ①焙烧: $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2 \downarrow$

② 氨水浸取: $\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

③除铜: (铜以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形式存在):



④除硫: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightleftharpoons \text{PbS} \downarrow + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NO}_3^-$

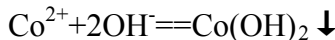
一旦硫除尽, 过量的铅就与 MoO_4^{2-} 反应, 生成白色的 $\text{PbMoO}_4 \downarrow$, 这就是加铅足量的标志。

⑤酸化: $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4$

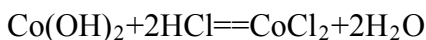
⑥热解: $\text{H}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

⑦还原: $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$

(3)将 CoSO_4 溶于水后加入 NaOH 溶液, 得到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀。



过滤后向沉淀中加入盐酸至沉淀刚好全部溶解。

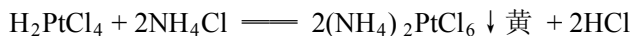


将溶液蒸发、浓缩后得到 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 该晶体在 $200-300^\circ \text{C}$ 加热脱水即得无水 CoCl_2 。

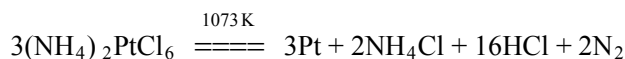
(4) 将原铂矿溶于王水:



再向溶液中加入氯化铵, 就可沉淀出氯铂酸铵黄色晶体:

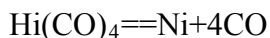
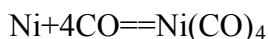


在高温下分解 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 得到海绵铂, 再经熔炼制得块状白金。



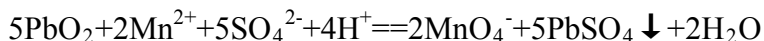
(5) 在 $50-100^\circ \text{C}$ 使粗镍与 CO 反应生成液态的 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 分离后再将

Ni(CO)₄在 200° C加热分解, 便得高纯镍。



17.36 解:

17.37 解: (1) 取少许粉末加入MnSO₄溶液硫酸, 微热, 若溶液变红(由MnO₄⁻)生成, 则粉末为PbO₂.



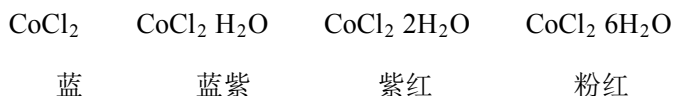
(2) 余下两种试剂分别加入浓盐酸, 加热后放出Cl₂的是MnO₂.



(3) 余下的一种为Fe₃O₄.

17.38 解:

17.39 解: CoCl₂无水显蓝色, 当吸收结晶水时, 随着结晶水分子的增多, 颜色逐渐改变:



变色硅胶就是在硅胶形成后用CoCl₂溶液浸泡, 之后造粒、烘干而成。当变色硅胶由蓝变为粉红时, 说明硅胶已失去吸水能力, 如要继续使用, 则必须在 130~150℃烘干方可。

17.40 解:

7.41 解: K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O俗称黄血盐, K₃[Fe(CN)₆]俗称赤血盐,

摩尔盐: FeSO₄(NH₄)₂SO₄ · 6H₂O

铬黄: PbCrO₄;

铬红: CrO₃

铬绿: Cr₂O₃

镉黄: CdS

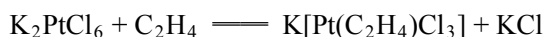
铅白: $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$

锌白: ZnO

钛白: TiO_2

锌钡白: $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnO}$

17. 42 解: 向 K_2PtCl_4 的稀盐酸溶液中通入 C_2H_4 得到一种新型配合物, 称为蔡斯 (Zeise) 盐 $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$:



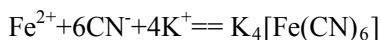
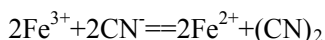
在 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ 中, 中心 Pt^{2+} 接纳 3 个 Cl^- 的 3 对孤对电子和 C_2H_4 的 1 对 π 电子, 形成 4 个配位键, Pt^{2+} 的价层d电子又反馈给 C_2H_4 的反键 π^* 轨道形成反馈 π 键。由于 Pt^{2+} 和 C_2H_4 之间配位键和反馈 π 键的形成, 使得 C_2H_4 中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键相应减弱, 化学反应活性增强。 $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ 是一种常用的有机反应的催化剂。

17. 43 解: 用不同的实验方法可以分别制得顺式(cis-) $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$ 和反式(trans-) $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$ 。其中cis- $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$ 具有明显的抗癌作用, 药物名称为“顺铂”。

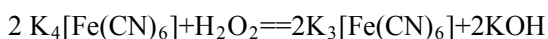
17. 44 解: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 可由 Fe^{2+} 和 KCN 在溶液中制备:



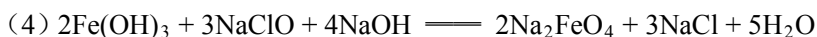
但 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 不能由 Fe^{3+} 与 KCN 在溶液中直接制备, 因 Fe^{3+} 能将 CN^- 氧化而有杂质 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 生成:



正确制备 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的方法是将 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 氧化:



17. 45 解: (1) $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$
(2) $4\text{Co}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{Co}^{2+} + \text{O}_2 \uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$



17.46 解: Fe^{2+} : 绿色

CrO_4^{2-} : 黄色

Fe^{3+} : 棕黄色

MnO_4^- : 紫红色

Cr^{3+} : 蓝紫色

MnO_4^{2-} : 无色

Co^{2+} : 粉红

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 橙红色

Ni^{2+} : 绿色

ReO_4^- : 浅红色

Mn^{2+} : 无色

MoO_4^{2-} :

VO_2^+ : 黄色;

WO_4^{2-} : 淡黄色

VO^{2+} : 兰色;

FeO_4^{2-} : 紫红色

V^{3+} : 绿色;

$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$: 兰色

V^{2+} : 紫色;

$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$: 深绿色

VO_4^{3-} : 无色;

17. 47 解: (1) 随金属负电荷的增加, d轨道能级上升, d电子更容易反馈到CO的 π^* 轨道上去。

(2) $\text{Co}(\text{CO})_8$ 中, 除有向一个金属配位的端基CO之外, 还有同时向两个金属配位的CO,, 该CO处于桥基位置。故有两个能量比自由的CO分子要低的吸收峰。同时, 桥基CO同时接受两个金属原子的反馈电子, C—O振动吸收能量降的更低。

17.48 解: (1) 铜 (红色), 金 (黄色), 铋 (淡红色), 铅 (淡兰色)。

a) 汞的导电性最好。

c) 金的延展性最好。

d) 铬的硬度最大。

(5) 密度最大的金属为锇, 密度最小的金属为锂。

(6) 熔点金属: 钛分族, 钒分族, 铬分族以及铼、铂系。低熔点金属: 碱金属、镉、汞、镓、铟、铊、锡、铅、铋。钨熔点最高 (3380°C), 汞熔点最低 (-39°C), 镓的熔点 (29.78°C) 与沸点 (2237°C) 相差最大。

a) 难溶于硝酸的金属有: Au、钛分族、钒分族、Cr、W、Ru、Rh、Ir、Pt。

b) 难溶于王水的金属有: Nb、Ta、Ru 及致密的纯 Ir 和 Rh。

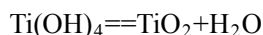
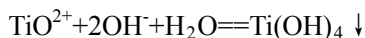
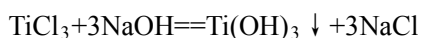
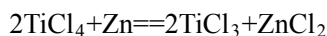
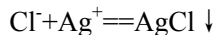
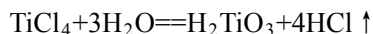
17.49 解: 肯定存在的是: $\text{K}_2\text{MnO}_4, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$;

肯定不存在的是: $\text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NiSO}_4$ 。

17.50 解:

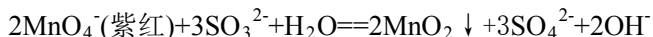
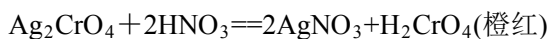
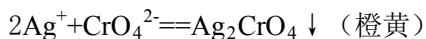
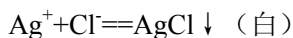
17.51 解: A: TiCl_4 , B: AgCl , C: TiCl_3 , D: $\text{Ti}(\text{OH})_3$, E: $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, F: TiO_2 或 H_2TiO_3

有关反应的方程式为:



17.52 解: 原溶液中三种阴离子为: $\text{CrO}_4^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{Cl}^-$

有关反应方程式为:

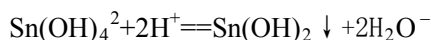
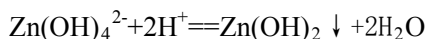


17.53 解：由（1）可见， CuSO_4 和 KI 不可能同时存在。

由（2）可见，存在 FeCl_3 、 SnCl_2 可能存在。兰色溶液可能是 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ 、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ，即 CuSO_4 和 NiSO_4 存在一种或两种。

由（3）可知，加 KSCN 无颜色变化，说明 CoCl_2 肯定不存在。

由（4）可知，加入过量的 NaOH 溶液几乎无色，则肯定不存在 $\text{CuSO}_4[\text{Cu}^{2+}+4\text{OH}^-\rightleftharpoons\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 兰色]。考虑到（2）的结果， NiSO_4 肯定存在。加盐酸酸化时，有白色沉淀生成，说明存在 ZnSO_4 、 SnCl_2 中的一种或两种 $[\text{Fe}(\text{OH})_3$ 已滤出]。

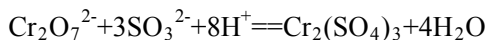
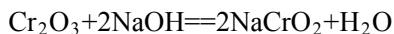
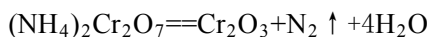


由（5）可知，混合物中肯定不存在 KI ，因 AgI 为黄色沉淀。沉淀溶于氨水，说明沉淀为 AgCl 或 Ag_2SO_4 。

综合以上分析结果，混合物中肯定存在 FeCl_3 和 SnCl_2 、 NiSO_4 ；肯定不存在 CuSO_4 、 CoCl_2 和 KI ；而 ZnSO_4 是否存在还需要经进一步实验才能肯定。

17. 54 解：A: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, B: Cr_2O_3 , C: N_2 , D: CrO_2^- , E: CrO_4^{2-} , F: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

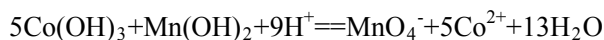
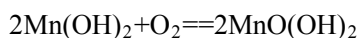
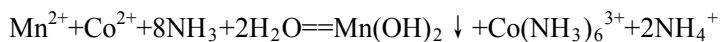
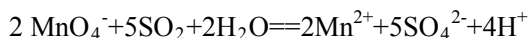
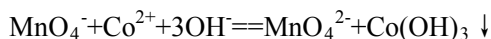
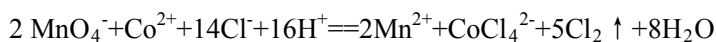
有关反应的方程式：



17.55 解：A: $\text{MnO}_4^-+\text{Co}^{2+}$, B: CoCl_4^{2-} , C: Cl_2 , D: $\text{Co}(\text{OH})_3$, E: MnO_4^{2-} , F: $\text{Mn}^{2+}+\text{Co}^{2+}$, G: $\text{Mn}(\text{OH})_2$,

H: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

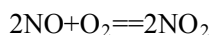
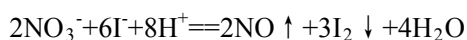
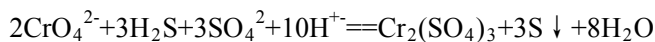
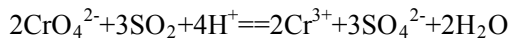
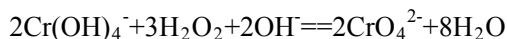
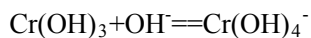
有关方程式为：



17.56 解: A: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, B: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, C: $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 或 CrO_2^- , D: CrO_4^{2-} , E: BaCrO_4 , F: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$,
G: S,

H: NO, I: NO_2

有关方程式为: $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{CO}_3$



17.57 解:

第十八章 无机化合物的性质变化规律

习 题

18.1 在常见的无机酸中, 酸强度最高的无氧酸是哪一种? 酸强度最高的含氧酸是哪一种?

18.2 为什么盐酸、氢溴酸、氢碘酸都是强酸, 而氢氟酸却是弱酸?

18.3 已知硼酸和硅酸的电离常数均在 10^{-10} 左右, 试说明两者的实际组成和成键结构。

18.4 从分子结构和组成分析说明, H_3PO_3 和 H_3PO_2 分别是几元酸? 酸强度如何?

18.5 为什么高氯酸和高溴酸都是强酸, 而高碘酸却是中强偏弱的酸?

18.6 从 H_2CO_3 和 H_2SO_3 的组成和结构看, 两者应是中强酸, 但实际上碳酸溶液和亚硫酸溶液的酸性却很低。为什么?

18.7 试说明下列含氧酸氧化性变化的原因:

(1) $\text{HClO} > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$;

(2) $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

18.8 亚硫酸盐是常用的还原剂, 硫酸盐的还原性却极低。但为什么在弱酸性或中性水溶液中, 亚硫酸根能氧化 H_2S , 而硫酸根却难以氧化 H_2S 呢?

18.9 从电极反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ 看, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的氧化性与溶液的酸度无关, 但为何都是在强酸性溶液中使用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作氧化剂呢?

18.10 已知 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱水主要在两个温度下进行, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 脱水主要在三个温度下进行。试说明在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中水分子的存在形式各有几种?

18.11 写出下列物质的脱水反应方程式:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

18.12 分析说明下列各组物质热稳定性高低变化规律:

(1) CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 ;

(2) BeCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 ;

(3) Na_2CO_3 , MgCO_3 , ZnCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

18.13 写出下列物质的分解反应方程式:

NaHCO_3 ; MgCO_3 ; NaNO_3 ; KClO_3 ; AgNO_2 ; $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$; NH_4NO_2 。

18.14 简要说明为什么 SiCl_4 和 NCl_3 易水解, 而 CCl_4 和 NF_3 难水解?

18.15 说明下列盐水解的强弱顺序:

(1) NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , SiCl_4 ;

(2) BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TlCl_3 ;

(3) SnCl_2 , FeCl_2 , NaCl 。

(4) NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Ag_2CO_3 , $(\text{Al})_2(\text{CO}_3)_3$ 。

18.16 写出下列物质的水解反应方程式:

Na_2S ; $(\text{Al})_2(\text{CO}_3)_3$; SnCl_2 ; SnCl_4 ; SbCl_3 ; BCl_3 ; SiF_4 ; PI_3 ; NCl_3 。

18.17 简要说明为什么主族元素离子的配合物基本无色, 而过渡金属离子的配合物多数有色。

18.18 铜、银、金属属于同一周期, 但 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Au}(\text{III})$ 的配合物都有颜色, 而 $\text{Ag}(\text{I})$ 的配合物却无色。为什么?

18.19 举例说明什么是跃迁禁阻。

18.20 为什么 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的颜色都比较浅, 而 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的颜色却非常深?

习题解答

18.1 解: 常见的无机酸中, 酸度最高的无机酸为氢碘酸; 酸度最高的含氧酸为高氯酸。

18.2 解: 影响无机酸强度的因素可以从两个方面去思考。其一, 从微观分子结构角度看, 酸的强度是指酸分子中 H 原子变成水合 H^+ 的程度大小, 这主要决定于与 H 原子相键连的其他原子负电荷密度的大小, 该原子的半径越小、电负性越大、所带负电荷越多, H 原子越难以变成 H^+ , 酸的强度越低; 其二, 从宏观热力学角度看, 酸的强度是指水合酸分子解离成水合酸根离子和水合质子 (H_3O^+) 的程度高低, 其标志物理量是这一化学变化的 ΔG_m^θ 。

(1) 热力学解释

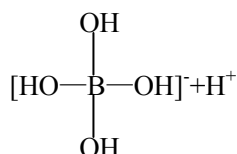
HF 之所以是一个弱酸, 主要原因是 HF 的键焓太大 (破坏 $\text{H}-\text{F}$ 键所需能量太大)

另外 F 原子的电子亲和能还小于 Cl, 因此电离反应总的焓变负值不大, 电离度较小。HCl, HBr, HI 的键焓虽有差别, 但差别较小, 其他影响因素差别也不明显, 因此电离度相近, 在水中都属于强酸

2 电荷密度的影响

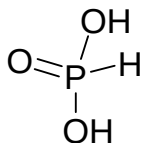
在HX中, 从HF到HCl到HBr到HI, 卤素原子的电负性依次减小, 所带负电荷也依次减少, 而原子半径却依次增大, 因此卤素原子的负电荷密度依次降低, H原子脱离HX分子变为水合 H^+ 的倾向依次增大, 即从HF到HI酸性依次增强。由于F原子半径很小, 且电负性很大, 故其酸性很弱。

18.3 解: 硼酸为一元弱酸, 在 $B(OH)_3$ 中, B以 sp^2 杂化成键, 剩余一个空的 $2p$ 轨道, 可接受一对孤对电子, 在水溶液中, 硼酸接受一对电子呈酸性。其结构式为:

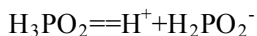


, 硅酸的分子式应为 H_4SiO_4 , 而非 H_2SiO_3 , 其实际结构为 $SiO_2 \cdot 2H_2O$ 。

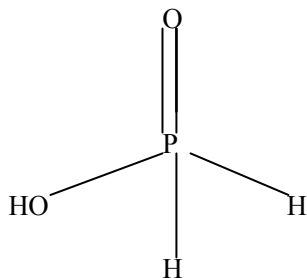
18. 4 解 (1) 亚磷酸 H_3PO_3 从表面看似乎是一三元弱酸, 但其 $K_{a_1}^\circ = 10^{-2}$, 是典型的中强酸, 在分子中应含有 1 个非羟基氧原子。晶体结构测量证明在亚磷酸分子中的确含有 1 个非羟基氧原子, 亚磷酸的分子结构为:



(2) 酸是一元中强酸, 它依下式电离:



其 K_a° 为 1.0×10^{-2} 。其结构式为:



18.5 解：中心原子的电负性越大，含氧酸的酸性越强。当分子组成和结构相近时，中心原子的电负性越大，对羟基O原子的电子云吸引力越强，导致H—O键的成键电子对离H原子越远，在水分子的作用下，H原子越易失去电子成为 H^+ ，即酸的强度越高。由于Cl,Br的电负性远大于碘，故高氯酸、高溴酸为强酸，而高碘酸为中强偏弱的酸。

18.6 解：

18.7 解：(1) ①分子结构对称性的影响

所谓分子结构的对称性是指多原子分子或离子含有的对称元素（对称中心、对称轴、对称面）的多少。含氧酸分子或离子的对称性越高，稳定性越高，表现出含氧酸的氧化性越低，原因是外来电子选择最佳位置进攻这一分子或离子并进入中心原子价层轨道的难度越大。

②.分子中化学键数目的影响

由于无机含氧酸的氧化性是一种热力学性质，因此酸分子中含有的化学键越多，中心原子获得电子变成还原产物需要破坏的化学键越多，需要的能量越多，对电极反应自由焓的降低越不利，表现出含氧酸的氧化性越低。

综合以上两个因素，三种酸的氧化性顺序为： $HClO_4 < HClO_3 < HClO$ 。

(2) 中心原子电子层结构的影响

第二、三、四、五、六周期同族元素中心原子的价层轨道分别为： $2s2p$, $3s3p3d$,

4s4p4d, 5s5p5d, 6s6p6d。在无机含氧酸分子中, 位于第三、四、五、六周期的中心原子的价层 d 轨道可与 O 原子的 2p 轨道可形成 d—p π 键, 增强化学键的稳定性。但随着周期数的增加, 中心原子价层 d 轨道能量的升高, d—p π 键的键能逐渐减小, 导致同种类型的含氧酸的稳定性逐渐减小, 氧化性逐渐增强。

故氧族三种含氧酸的氧化性顺序为: $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_6\text{TeO}_6 > \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

18.8 解:

18.9 解: 对同种含氧酸而言, 浓度越大, 水溶液的 pH 越低, 酸分子的比例越高, 氧化性越强, 而在中性或碱性溶液中往往表现不出氧化性。典型的实例是 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 从电极反应看, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的氧化性应该与溶液的 pH 无关:

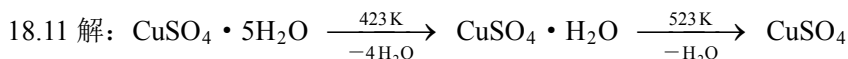
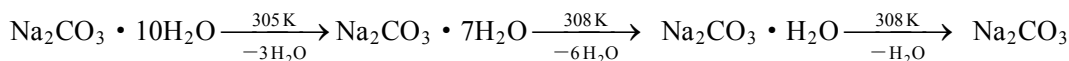


但当用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作氧化剂时则必须在酸性溶液中, 其原因可能就是溶液酸度增大, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分子的比例增大, 氧化性增强。

18.10 解: 在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中有 4 个配位 H_2O 和 1 个阴离子 H_2O , 而 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中有一半是配位水, 另一半是晶格水。其脱水过程为:

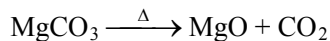


$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中含有 1 个阴离子 H_2O 、6 个配位 H_2O 和 3 个晶格水, 其脱水过程为:



18.12 解: (1)同一种金属离子形成的不同含氧酸盐, 对应的酸越稳定, 盐的稳定性越高。故热稳定性顺序为: $\text{CaSO}_4 > \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{CaCO}_3$ 。

(2) 热稳定性低的含氧酸形成的无水盐，加热时容易分解成碱性氧化物（金属氧化物）和酸性氧化物（非金属氧化物）。这类盐以碱土金属的碳酸盐最为典型，例如



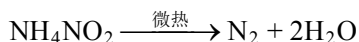
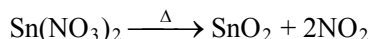
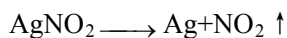
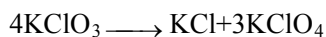
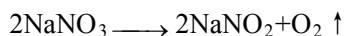
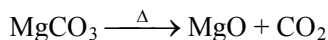
随着阳离子半径的增大、极化作用的降低，盐的分解温度逐渐升高。碱土金属碳酸盐的分解温度高低顺序如下： $\text{BeCO}_3 \gg \text{MgCO}_3 \gg \text{CaCO}_3 \gg \text{SrCO}_3 \gg \text{BaCO}_3$ 。

(3) 当阴离子相同时，不同阳离子形成的盐的稳定性高低次序为：

碱金属盐 > 碱土金属盐 > 过渡金属盐 > 铵盐

故热稳定顺序为： $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{ZnCO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

18.13 解： $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



18.14 解：C为第二周期元素只有 2s 和 2p 轨道可以成键，最大配位数为 4， CCl_4 无空轨道可以接受水的配位，因而不水解。

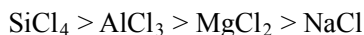
Si 为第三周期元素，形成 SiCl_4 后还有空的 3d 轨道，d 轨道接受水分子中氧原子的孤对电子，形成配键而发生水解。

NCl_3 无空的 d 轨道或空的 p 轨道，但分子中 N 原子尚有孤对电子可以向水分子中氢配位而发生水解。

NF_3 分子中，F 的电负性比 N 的大，N—F 中共用电子对偏向 F，使 N 原子上带 δ^+ 电荷，对其孤对电子吸引力较强，使之难以参加配位或反应。又 NF_3 分子中 N 的价层轨道已为电子饱和，也无空的价电子轨道，所以 NF_3 在水中不发生水解。

18.15 解：(1) 半径相近、价层电子构型相同时，阳离子所带电荷越多，极化作用越强，

组成盐的水解越强。下列几种盐的水解由强到弱的排列次序为：



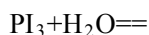
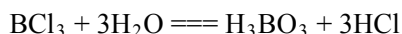
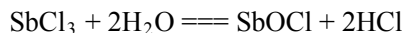
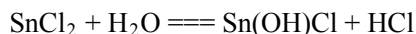
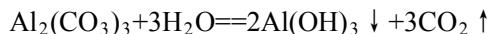
(2) 所带电荷相同、价层电子构型相同时，阳离子半径越小，组成盐的水解越强。例如下列几种盐的水解由强到弱的排列次序为：



(3) 18, 18+2 电子构型的离子 > 9~17 电子构型的离子 > 8 电子构型的离子
故下列几种盐的水解由强到弱的排列次序为：



18.16 解： $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaHS}$



18.17 解：(1) 在配体晶体场的作用下，中心离子的价层 d 轨道会发生分裂，其分裂能的大小常常与某一可见光的光能相同。如果中心离子分裂后的 d 轨道中电子尚未充满的话，处于低能态的 d 电子就会吸收相应的可见光，跃迁至高能态轨道，这种价层 d 电子由低能态 d 轨道向高能态 d 轨道的跃迁称为 d—d 跃迁，此时配离子就会透射或反射出吸收光的互补光。故过渡金属离子配合物多数有色。

(2) d^0 构型的中心离子形成的配合物不存在 d—d 跃迁，因此基本都无色。例如主族元素 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 B(III) 、 Al^{3+} 、 Si(IV) 等形成的配合物均无色。

18.18 解: Cu(II), Au(III)分别为 d^9 和 d^8 构型, 由于 $d-d$ 跃迁, 其配合物显色。而Ag(I)为 d^{10} 构型, d^{10} 构型的中心离子, 由于价层 d 轨道处于全充满状态, 不能发生 $d-d$ 电子跃迁, 因此形成的配合物也都无色。所以 Ag^+ 形成的配合物均无色。

18.19 解: 根据晶体场理论: $Mn^{2+}(d^5)$ 在八面体场中, 高自旋组态是 $d_e^3d_\gamma^2$, 电子从能量较低的 d_e 跃迁到能量较高的 d_γ 能级时, 其自旋方向要发生改变, 这种跃迁是自旋禁阻的, 发生这种跃迁的几率很小, 对光的吸收很弱, 所以 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 离子几乎无色。

18.20 解: 电子由一个原子移向相邻的另一个原子的过程称为**电荷迁移**。发生电荷迁移的程度越大, 化合物的颜色越深。 $Fe(CN)_6^{4-}$ 和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的颜色都比较浅, 但 $KFe[Fe(CN)_6]$ 的颜色非常深, 原因就是 $KFe[Fe(CN)_6]$ 中存在电子由 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的迁移。

第十九章 镧系元素和锕系元素

习 题

19.1 f区包括哪些元素? 稀土是指哪些元素?

19.2 按顺序写出镧系元素的名称、元素符号和价层电子构型。

19.3 稀土金属有哪些矿石? 我国资源情况如何?

19.4 什么是“镧系收缩”, 它的起因和后果如何?

19.5 根据镧系元素的价层电子构型说明, 镧系元素有哪些性质相似?

19.6 镧系元素与钙有哪些相似性? 与铝有哪些相似性?

19.7 镧系元素常见的氧化态为+3。为什么铈、镨、铽、镝的氧化态常呈现+4, 而钐、铕、铽却能呈现+2氧化态?

19.8 试述从镧到镨金属活泼性及氢氧化物的碱性的变化规律?

19.9 镧系元素草酸盐的溶度积和碳酸盐相近, 为什么后者易溶于稀强酸?

- 19.10 镧系元素磷酸盐和其他金属难溶磷酸盐的沉淀条件有何不同？
- 19.11 为什么镧系元素形成的化合物基本上都是离子型的？
- 19.12 如何把镧系元素和其他元素分离？简述分离镧系元素的方法。
- 19.13 如何制备镧系金属？
- 19.14 按顺序写出镧系元素的名称、和元素符号。
- 19.15 镧系元素和锕系元素在电子构型上有何相似之处？在氧化态方面有何差异？
- 19.16 镧系元素中有哪几种比较重要的元素？如何获得？有何用途？
- 19.17 试简述稀土元素的主要用途。

习题解答

- 19.1 f区元素包括镧系元素（核电荷数从 57 至 71）与锕系元素（核电荷数从 89 至 103）；镧系元素和 21 号元素钪（Sc）以及 39 号元素钇（Y）性质极为相似，人们将这 17 种元素合称稀土元素

19.2

元素	价层电子构型		元素	价层电子构型		元素	价层电子构型	
镧 La	5d ¹	6s ²	钐 Sm	4f ⁶	6s ²	铥 Ho	4f ¹¹	6s ²
铈 Ce	4f ²	6s ²	铕 Eu	4f ⁷	6s ²	铒 Er	4f ¹²	6s ²
镨 Pr	4f ³	6s ²	钆 Gd	4f ⁷	5d ¹ 6s ²	铥 Tm	4f ¹³	6s ²
钕 Nd	4f ⁴	6s ²	铽 Tb	4f ⁹	6s ²	镱 Yb	4f ¹⁴	6s ²
钷 Pm	4f ⁵	6s ²	镝 Dy	4f ¹⁰	6s ²	镱 Lu	4f ¹⁴	5d ¹ 6s ²

- 19.3 目前发现的稀土矿物有 150 余种，非常分散。其中具有重要工业开采价值有 4 种：氟碳铈矿(Ce(CO₃)F)和独居石(RE(PO₄))是轻稀土的主要来源；磷钇矿（YPO₄）和褐钇铋矿（YNbO₄）是重稀土元素的主要来源。我国的稀土元素蕴藏量极为丰富，占世界首位，工业储量超过世界各国工业储量的总和，目前已探明储量的 80%左右。特别是我国内蒙古的白云鄂博矿的稀土储量更是十分可观。除了内蒙古外，我国有十几个省和自治区发现了各种类型的稀土矿床。
- 19.4 镧系收缩：镧系元素随着原子序数的增加原子半径的减小（约 11pm）。
起因：总的说来，是由于 4f 电子对原子核的屏蔽作用比较弱。4f 电子虽然处于内层，但由于 f 轨道的形状太分散，在空间伸展得又比较远，以致 4f 电子对原子核的屏蔽不完全，不能象 s 轨道形状比较集中的内层电子那样有效地屏蔽核电荷，结果随着原子序数的递增，外层电子所经受的有效核电荷缓慢地增加，外电子壳层依次有所缩小。此外，由于 f 轨道的形状太分散，4f 电子互相之间的屏蔽也非常不完全，在填充 f 电子的同时，

每个 4f 电子所经受的有效核电荷也在逐渐增加, 结果 4fⁿ 壳层也逐渐缩小, 整个电子壳层依次收缩的积累造成总的镧系收缩。

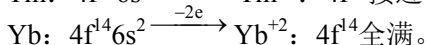
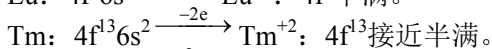
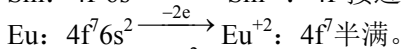
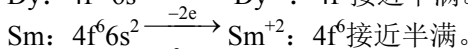
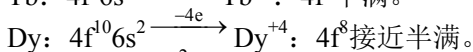
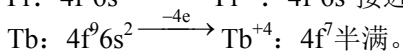
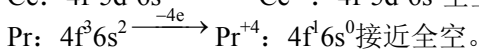
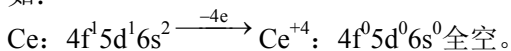
镧系收缩使镧系元素后面的元素的半径接近于同族上一个元素, 性质也十分相近。

19.5

19.6

19.7 根据洪特规则等价轨道上的电子, 除了分占轨道外, 轨道处于全充满、全空时, 能量较低, 是一种稳定和比较稳定的结构, 镧系元素 4f 轨道有一种保持或接近这种稳定结构的倾向。所以它们除了生成性的 +3 价外, 前四个元素失去 4 个电子后, 后四个元素失去 2 个电子后, 恰好具备了这种结构, 所以经常呈现 +4 价和 +2 价。

如:



19.8

19.9 虽然镧系元素碳酸盐的溶解度和溶度积都比相应草酸盐小, 但由于碳酸的酸性比草酸弱得多, 而且在酸性溶液中碳酸会分解成二氧化碳和水, 导致镧系元素的碳酸盐能溶解在强酸性溶液中。

19.10 镧系元素的磷酸盐与碱土金属的磷酸盐类似, 均难溶于水, 但溶度积更小。Ln³⁺ 和 PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻ 甚至 H₃PO₄ 反应, 都能形成 LnPO₄ 沉淀, 意味着即使在酸性溶液中 LnPO₄ 也能沉淀出来。而碱土金属离子在酸性溶液中与 H₂PO₄⁻、H₃PO₄ 不能形成磷酸盐沉淀。

19.11

19.12

一、镧系元素与其他元素的分离

目前应用较为广泛的方法如下:

(1) 用氨水将 Ln³⁺ 沉淀为 Ln(OH)₃, 可与 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等分离;

(2) 在酸性溶液中, 用草酸将 Ln³⁺ 沉淀为 Ln₂(C₂O₄)₃, 可与 Na⁺、K⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Mn²⁺、Mg²⁺ 等分离;

(3) 用易溶酸式磷酸盐将 Ln³⁺ 沉淀为 LnPO₄, 可与 Na⁺、K⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Mg²⁺ 等分离;

(4) 用易溶性氟化物将 Ln³⁺ 沉淀为 LnF₃, 可与 B、P、Si 等分离;

二、从混合元素中分离提取单一镧系元素常用的方法有化学法、萃取法和离子交换法。

(1) 化学法

所谓化学法就是用普通化学反应的方法将某一镧系元素转变成性质独特的化合物与其他元素分离。常见的有分级沉淀法和氧化还原法。

分级沉淀法：向含有混合镧系元素离子的溶液中加入适量的沉淀剂，使溶解度最小的难溶盐首先析出。譬如，往含 Ln^{3+} 离子的溶液中加入碱，最先沉淀的是 $\text{Lu}(\text{OH})_3$ ；往含 $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶液中加入 K_2SO_4 ，最先结晶的是 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。将得到的沉淀过滤、溶解，再进一步分级沉淀就可以分离的比较彻底。

分级沉淀法的分离效率较低，适用于从非镧系元素提取镧系元素。

氧化还原法：通过改变某些镧系元素的氧化态，并进一步将这些具有特殊氧化态的离子沉淀出来，与其他镧系元素分离。例如Ce的分离提取：一般 Ln^{3+} 离子在溶液 $\text{pH}=7$ 时才沉淀为 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ，而 Ce^{4+} 离子在溶液 $\text{pH}=0.7\sim 1.0$ 时就可以沉淀为 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ，若将溶液 pH 控制在3左右，加入氧化剂（如氧气、过氧化氢等），就可将 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} 并同时沉淀为 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ，使其与其他镧系元素分离。

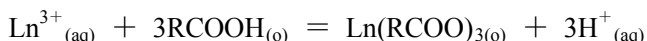
氧化还原法的分离效率较高，但只适用于分离提取有可变氧化态的镧系元素。

(2) 萃取法

在物质状态一章（溶液部分）曾简单介绍过萃取的概念，萃取是一传质过程，即物质从一相转入另一相的过程。从广义上讲，萃取可以包括液相到液相（如 I_2 从水相进入 CCl_4 有机相）、固相到液相（白酒浸泡中草药）、气相到液相（ HCl 溶于水）三种传质过程。但从狭义上讲，萃取仅指液—液萃取，即物质从一个液相转入另一个与其不相混溶的液相的过程。一般用萃取法分离提取镧系元素的步骤如下：

- ① 首先将含有镧系元素的矿物用酸（如盐酸、硝酸等）溶解，过滤除去难溶杂质，的含有镧系元素离子的浸取液；
- ② 选取萃取剂并使其溶于某有机溶剂（如煤油、苯、四氯化碳等）。该萃取剂必须满足只能与镧系元素离子形成易溶于有机溶剂而难溶于水的萃合物而不能与水溶液中的其他离子作用的条件。
- ③ 将含有萃取剂的有机相与含有镧系元素离子的水相放在同一容器中充分振荡，使镧系元素离子与萃取剂充分反应生成萃合物并进入有机相，达到与其他离子分离的目的。
- ④ 选择特定水相再与含有上述萃合物的有机相作用，使萃合物解离，并使镧系元素离子重新会到新的水相，这一过程称为反萃（取）。反萃后的有机相可以重复使用。回到水相中的镧系元素离子可以与其他物质作用生产各种有用的化合物。

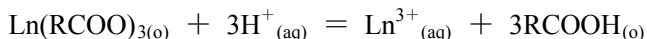
例如用环烷酸萃取分离轻镧系元素。首先将环烷酸溶于煤油，再与含 Ln^{3+} 的水溶液放在一起充分振荡， Ln^{3+} 就与环烷酸作用生成环烷酸盐进入有机相而与其他离子分离：



式中下标 $_{(\text{aq})}$ 、 $_{(\text{o})}$ 分别代表水相和有机相。

由于环烷酸是弱酸，如果将萃取后的有机相与一高酸度的水相作用，萃合物会分解重

新生成环烷酸和 Ln^{3+} ， Ln^{3+} 又被反萃到水溶液中：

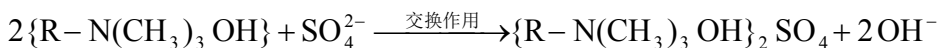


(3) 离子交换法

离子交换法是将含有混合离子的溶液流过装有离子交换树脂的交换柱，使溶液中的离子和离子交换树脂中的离子进行交换使其分离的方法。

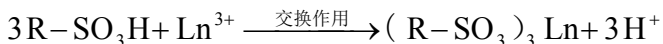
常用的离子交换树脂分为两种：

一种是阴离子交换树脂，主要用于分离水溶液中的阴离子。如季铵型阴离子交换树脂 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ，树脂上的 $-\text{OH}$ 和溶液中的阴离子发生交换作用：



SO_4^{2-} 被吸附，与水溶液中其他离子分离。

另一种是阳离子交换树脂，用于分离水溶液中的阳离子。如磺酸型阳离子交换树脂 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ （或 $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ ），树脂上的 H^+ 或 Na^+ 和溶液中的阳离子发生交换作用：



Ln^{3+} 被吸附，与水溶液中的其他离子分离。

离子交换作用也属于化学平衡。 Ln^{3+} 和树脂上的磺酸根结合越牢固，交换越彻底。对于 Ln^{3+} 离子而言，由于它们的氧化态相同，但离子半径从 La^{3+} 到 Lu^{3+} 逐渐减小，与磺酸根的结合力越来越强，因此，当含有 Ln^{3+} 的水溶液从上向下流过阳离子交换柱时， Lu^{3+} 将首先和阳离子树脂发生交换反应， La^{3+} 要轮到最后。这样， Lu^{3+} 处于交换柱的最上端，而 La^{3+} 则处于最下端。

交换完后，再用含有能和 Ln^{3+} 生成稳定化合物的阴离子溶液将 Ln^{3+} 从交换树脂上淋洗下来，就可达到初步的分离。例如用柠檬酸铵淋洗阳离子交换树脂上的 Ln^{3+} ，由于 Ln^{3+} 与柠檬酸形成的配合物的稳定性由 La^{3+} 至 Lu^{3+} 依次增大，因此，离子被淋洗出来的顺序为 Lu^{3+} 、 Yb^{3+} …… La^{3+} 。

如此经过多次吸附、淋洗就可就镧系元素离子完全分离。

19.13 镧系金属的制备

从镧系元素的电极电势可知，镧系金属都活泼金属，因此从化合物制备其单质时一般只能采用下列方法：

一、熔融盐电解法

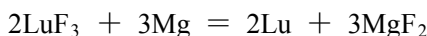
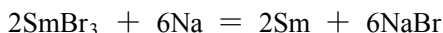
主要是电解熔融氯化物。电解熔融的 $\text{LnCl}_3 + \text{NaCl}$ 或 KCl （助熔剂）电解液，可以得到单质 Ln 。如原料是单一的 LaCl_3 ，则得到单一的 Ln ；如原料是混合 LnCl_3 ，则由于镧系元素的电极电势十分相近，产物将是混合的 Ln 。该法的缺点是电解产物 Ln 在电解质熔液中的溶解度较大，电流效率不高。解决的办法是用熔融 $\text{Mg}-\text{Cd}$ 作阴极，得到 $\text{Ln}-\text{Mg}-\text{Cd}$ 合金。然后在 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 的高温下从合金中蒸出 Mg 和 Cd ，剩下 Ln 。这样电流效率明显提高。但缺陷是必须配置蒸馏 Mg 、 Cd 的设备，而且热耗较大。如果改用 Hg 作阴极，制得 $\text{Ln}-\text{Hg}$ 合金后再经蒸馏除去 Hg ，热耗将大幅度降低，但 Hg

往往除不干净，制得的Ln纯度不高。

金属铈的制备是通过电解熔融CeF₃中的CeO₂来实现。

二、金属热还原法

由于Ln₂O₃是比MgO、Al₂O₃更为稳定的氧化物，所以不用Ln₂O₃作原料制备单质Ln。一般用镧系元素的卤化物作原料，以活泼金属作还原剂。轻稀土金属（La~Eu）可用金属钠还原其氯化物（或稳定性较差的溴化物）制备；重稀土金属则用金属镁还原其氟化物制备，因为重稀土的氯化物熔点高，而且具有挥发性。如：



还原产物中剩余的活泼金属可用蒸馏法除去。

19.14 镅 Ac 钍 Th 镨 Pa 铀 U 镎 Np 钚 Pu 镅 Am

镅 Cm 镨 Bk 镅 Cf 镱 Es 镱 Fm 钆 Md 镱 No 镱 Lr

19.15 镧系元素与镧系元素电子构型均为(n-2)f⁰⁻¹⁴(n-1)d⁰⁻²ns²。

镧系元素最常见的氧化态是+3。只有靠前的一部分元素（Th~Cf）存在多变氧化态，从+4到+7不等，每个元素最稳定的氧化态分别为Th+4、Pa+5、U+6、Np+5、Pu+4。

19.16

(1) 钍

自然界中，钍主要存在于独居石中。从独居石提取稀土元素时，可分离出Th(OH)₄，经分离后，转化成硝酸盐，再用TBP（磷酸三丁酯）萃取进一步提纯。

单质钍可在1200K时于氩气气氛中用金属Ca还原ThO₂制备：

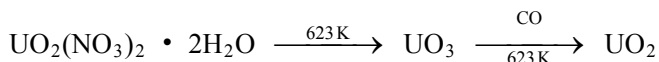


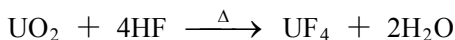
钍主要用于原子能工业，因为²³²Th被中子撞击后可蜕变为²³³U。另外，钍有良好的发射性能，可用于放电管和光电管中。

(2) 铀

自然界中，铀主要存在于沥青铀矿中，主要成分为UO₂和U₃O₈。铀的提取首先是将矿石中的氧化物转化成硝酸铀酰，浸取液分离后，用TBP等萃取剂将硝酸铀酰萃取到有机相与其他金属离子分离。然后再反萃处理制备其他的含铀化合物。

单质铀是用活泼金属Mg在加热下还原UF₄制备：





在铀中能用作核燃料的只有 ^{235}U ，但在天然铀矿中 ^{235}U 只占铀总含量的 0.72%，99.2% 为 ^{238}U 。从铀中分离出 ^{235}U 的方法是 UF_6 气体扩散法，一般需要几百次的扩散分离才比较完全。

19.17 包括镧系元素在内的稀土元素具有独特的物理化学性质，这为其广泛的应用提供了基础。目前稀土金属和化合物在农业、化工、冶金、电子通讯、军事国防等诸方面已成为不可缺少的特殊材料。

(1) 在农业中的应用

稀土元素作为微量元素用于农业，可以促使植物的生长。试验证明，稀土元素对小麦、玉米、水稻、花生、蔬菜、烟草等作物都有明显的增产效果。用镧系金属处理过的铸铁做成的铧犁，在使用时不粘泥土。

(2) 在化工、冶金方面的应用

在石油化工中，混合镧系元素的氯化物和磷酸盐主要用于制备分子筛型石油裂化的催化剂。有些稀土化合物还是合成异戊橡胶和顺丁橡胶及合成氨的高效催化剂。

在冶金方面，由于稀土元素对氧、硫、磷、碳等非金属元素的结合力较强，被广泛用于炼钢液的净化、晶粒的细化和有害元素的清除，从而改善和提高钢的性能。另外，在钢铁当中掺杂稀土元素可以制备具有特殊性能的合金钢。在有色金属中，稀土可以改善合金的高温抗氧化性，提高材料的强度，改善材料的工艺性能。

(3) 在光学方面的应用

稀土元素可用于制备发光材料、电光源材料和激光材料。在制备彩色电视显示象管时，用钇、铕的硫化物（ $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Eu}$ ； $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Eu}$ ）红色荧光粉代替普通的硫化物红色荧光粉，将使亮度提高 35~40%，彩色电视图象将更加鲜艳、均匀，而且耐压好寿命长。其他颜色的荧光材料有： $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Tb}+\text{Dy}$ 黄色； $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Tb}$ 绿色； $\text{LaOBr}+\text{Tb}+\text{Yb}$ 蓝色； $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Tb}$ 白色等。

稀土元素具有转换光波波长的特性，可以把波长短于 400nm 的紫外光和光转化成波长在 400~760nm 的可见光，这种转换称为“下转换”；也可以把波长长于 760nm 的红外光转化成可见光，这种转换称为“上转换”。在军事上，利用稀土化合物的“上转换”性能可以在夜间将人体发射出的红外线转化成可见光，从而探测敌情、标定目标方位等。另外，利用稀土化合物的“上转换”性能可以将钨丝灯泡产生的红外热能转化成可见光，用来制造民用灯泡，这种光源耗能较少。其他新型电光源如镓钨灯、钠钨灯等，具有体积小、体重小、亮度高等特点。

因 CeO_2 在加热时发光强，早期汽油灯罩纱都用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浸泡，当纱罩受热后 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 分解为 CeO_2 ，发出较强的光。

由于稀土离子的电子排布为 $[\text{Xe}]4f^n5s^25p^6$ ，在 4f 电子的外层有 $5s^25p^6$ 电子，故 4f 电子

几乎不受晶格振动的影响,所有稀土离子,特别是 Eu^{2+} 是较好的激光剂。以 Tb^{3+} 离子激发 Y_2SiO_5 , Tb^{3+} 呈绿色;以 Eu^{2+} 激发 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, Eu^{2+} 呈蓝色。自1960年第一个激光器问世至今,固体激光光源已有几百种,多数都含有镧系元素,其中钕和钇的化合物最常用,这些激光器在国防等工业中得到广泛应用。

(4) 在玻璃陶瓷工业的应用

稀土氧化物是玻璃抛光的主要原料,已用于镜面、平板玻璃、电视显象管的抛光,具有用量少,抛光时间短等优点。目前稀土元素已广泛地用于制造光学玻璃、原子能工业的玻璃、高温陶瓷及其它专用玻璃。稀土元素的存在可使玻璃具有特种性能和颜色,如含 Nd_2O_3 的玻璃具有鲜红色,用于航行的仪表中;含 Pr_2O_3 的玻璃显绿色,并能随光源不同而有不同的颜色; CeO_2 在玻璃工业中可用作脱色剂。

(5) 用作磁性材料

顺磁性物质和铁磁性物质都含有自旋方向相同的成单电子,由于电子自旋产生的磁矩没有被相互抵消,所以这些物质都有磁性。没有成单电子的反磁性物质,自旋磁矩为零。 $4f^0$ 构型的离子(如 La^{3+} 、 Ce^{4+})和 $4f^1$ 构型的离子(如 Yb^{2+} 、 Lu^{3+}),没有成单电子,因此其化合物都是反磁性的。而 $4f^{1-13}$ 构型的原子或离子都是顺磁性的。

在使用稀土材料之前主要用 AlNiCo 作永磁材料,这些永磁材料已广泛用于高频管、微波设备、航空及宇宙飞船的仪表中。

(6) 其他方面的应用

迄今为止,人们合成的最好的储氢材料当属 LaNi_5 ,1体积 LaNi_5 能吸收将近1.6体积的液 H_2 。不仅如此,因为 LaNi_5 吸收 H_2 和 D_2 的速度不同,可以用 LaNi_5 来分离氢的这二种同位素。

CaTiO_3 晶体结构代表理想的钙钛型矿结构,它是不具有超导性的化学计量化合物。超导体 $\text{Y} \cdot \text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \leq 0.1$)也属于钙钛矿型化合物,但却是一种非化学计量化合物,由于在晶格节点上氧原子不足而形成有“缺陷”的钙钛矿结构,正是这种“缺陷”使固体

$\text{Y} \cdot \text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 具有超导性。

轻镧系金属的燃点很低,铈为438K,镨为563K,钕为543K,在燃烧时放出大量热。当以铈为主的混合轻稀土金属在不平的表面擦摩时,其细末就会自燃,因此,可用来制造民用打火石和军用引火合金。引火合金用于子弹的引信或点火装置。

第二十章 氢和稀有气体

习 题

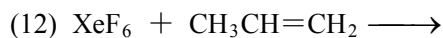
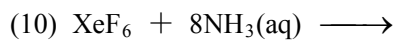
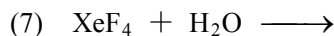
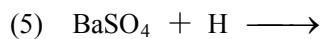
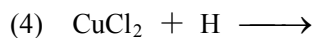
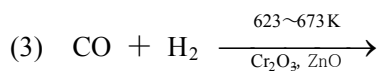
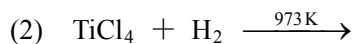
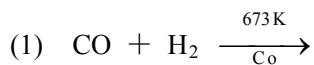
20.1 简述氢气的工业制备方法。

- 20.2 实验室中用单质锌和稀盐酸反应制备的氢气含有哪些杂质气体？如何除去这些杂质？写出有关的化学反应方程式。
- 20.3 野外作业时，为什么人们习惯用硅粉和烧碱溶液制取少量氢气？
- 20.4 发生炉煤气、水煤气和半水煤气有何不同？
- 20.5 合成氨工业用的氢气中常含有少量的 CO，它的存在会造成铁触媒催化剂的中毒，如何定性和定量分析 CO？用什么方法除去氢气中少量的 CO？
- 20.6 指出氢化物 BaH_2 ， SiH_4 ， NH_3 ， AsH_3 ， $\text{PdH}_{0.9}$ ， HI 的名称和类型，室温下它们各以何种状态存在？哪种氢化物是电的良导体？
- 20.7 哪些元素能形成离子型氢化物？怎样证明离子型氢化物内存在 H^- 负离子？
- 20.8 氢气的储存是氢能源发展的关键，目前的储氢方法都有哪些？最好的储氢材料是什么？
- 20.9 氢键和氢桥键有何区别？举例说明氢桥键的存在。
- 20.10 简要说明第 VA，VIA，VIIA 族非金属氢化物的性质变化规律。
- 20.11 哪种稀有气体可以和氧气混合制备供潜水员呼吸用的“人造空气”？哪种稀有气体用来制备霓虹灯？哪种稀有气体常用来填充灯泡？体育场照明用的高压弧灯填充的是哪种稀有气体？哪种稀有气体最便宜？
- 20.12 稀有气体还有哪些别称？这些名称的来源是什么？
- 20.13 为什么稀有气体氟化物分子中氟原子的数目均为偶数？
- 20.14 简要说明 XeF_2 的合成方法，写出有关的化学反应方程式。
- 20.15 XeF_2 ， XeF_4 ， XeF_6 的合成方法有何不同？如何储存 XeF_2 ， XeF_4 ， XeF_6 ？
- 20.16 简要说明 XeF_2 ， XeF_4 ， XeF_6 的性质区别。
- 20.17 为什么说 XeO_3 和 Na_4XeO_6 是极为优良的氧化剂？
- 20.18 用价层电子对互斥理论说明 XeF_2 ， XeF_4 ， XeF_6 ， XeO_3 ， XeO_4 ， XeO_4^{2-} ， XeO_6^{4-} 的空间构型。

20.19 XeO_3 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液作用生成一种白色固体。其中各成分的质量分数分别为：

Ba 25.96%，Xe 24.82%，O 22.68%。求此化合物的化学式。

20.20 完成并配平下列化学反应方程式：

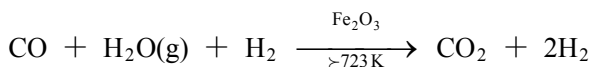
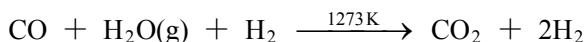
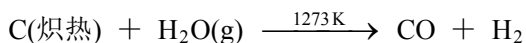


习题解答

20.1 工业用氢主要来源于水的分解，分解方法有化学法、电解法。

(1) 化学还原法

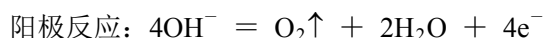
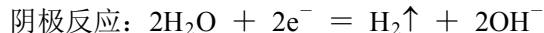
主要利用炽热的碳还原水蒸气制备氢气：



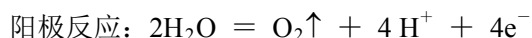
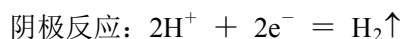
第一个反应的产物称为水煤气，用作工业燃料。通过第二个或第三个反应可以将水煤气中的CO转化为CO₂，在 2×10⁶Pa压力下用水或常压下用碱溶液吸收除去CO₂，就可得到（合成氨）工业用H₂。

(2) 电解法

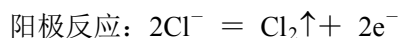
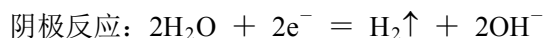
电解 15~25%的 NaOH 或 KOH 溶液，在阴极可得到纯净的氢气。电解反应为：



电解稀硫酸也可以得到氢气。电解反应为：

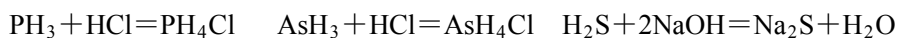


另外在氯碱工业中，通过电解饱和食盐水可以得到NaOH、Cl₂和H₂三种重要的工业原料。电解反应为：



20.2 主要有PH₃，AsH₃，H₂S等气体。

将导出气体依次酸洗、碱洗即可。



20.3 只用 0.063kg的Si就可以产生 1m³的氢气，比酸法制氢气消耗金属量少，而且所需碱液浓度不高，携带比酸方便，特别适合于野外工作的需要

20.5 定性检验CO可用PdCl₂溶液：常温下CO可使之变黑。

通过 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2 \xrightarrow{1273\text{K}} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ 可以将水煤气中的CO转化为 CO_2 ，在 $2 \times 10^6 \text{Pa}$ 压力下用水或常压下用碱溶液吸收除去 CO_2 ，就可得到（合成氨）工业用 H_2 。

SiH_4 : 硅烷、共价化合物、气体

AsH₃: 肿、共价化合物、气体

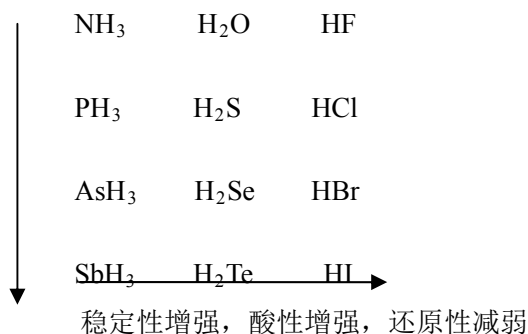
$\text{PdH}_{0.9}$: 金属氢化物、可导电

HI: 碘化氢、共价化合物、气体

20.8 目前储氢的方法为液态氢的高压容器储存法，人们正在研究利用氢与某些金属生成金属型氢化物的储氢法。

20.9

还原性增强
热稳定性降低
酸性增强碱性减弱



20.12 1894 至 1900 年，人们从大气和某些铀矿中陆续发现了这六种元素。但随后就发现它们与任何化学试剂都不发生化学反应，于是就认定它们是化学惰性的，化合价为零，并将其称为“惰性元素”或“零族元素”。因为这些元素在常温常压下均呈气态，故又称之为“惰性气体”（inert gas）。这些元素的化学惰性又好似贵族阶级的“冷漠无情”，因此又有人称之为“贵（族）气体”（Noble gas）。

1962 年, 英国的巴特勒特 (Bartlett) 用氧气与六氟化铂反应制得了 $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ 。他想氙 Xe 的第一电离能 ($1171.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 同氧分子 O_2 的第一电离能 ($1175.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 十分相近, 或许 PtF_6 也能同 Xe 反应得到类似的化合物。为此, 他又估算了 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ 的晶格能, 发现只比 $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ 的晶格能小 $41.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这意味着 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ 一旦制得, 可以稳定存在。随后他把等体积的 PtF_6 蒸气和 Xe 在室温下反应, 果真得到了一种红色晶体, 并确定化学式为 $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ (后来证明是 $[\text{XeF}]^+ [\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$)。Xe $[\text{PtF}_6]$ 是历史上合成的第一个“惰性气体”化合物, 它的成功合成使科学界大为震惊, 并从此打破了“惰性气体”这个人为划定的禁区。迄今为止, 人们已合成了数百种“惰性气体”化合物, 而且氙的低价化合物 (如 XeF_2) 和高价化合物 (如 XeO_4) 均已成功合成。由于氙 (Xe) 的最高氧化态为 +8, 所以此后有人将惰性元素改称为 VIIIA 族元素 (同时将第 VIII 族元素改称 VIIIB 族元素)。我们知道卤素的名称来源于 VIIA 族元素均可从卤水 (或盐水) 中提取这一事实, 而氢、氦、氩、氪、氙、氡中的前五种是从大气中获得的。为此, 1963 年诺伊斯 (Noyes) 建议将惰性气体命名为“大气元素”。

人们习惯上将 VA 族元素称为氮族元素, 将 VIA 族元素称为氧族元素, 原因是 VA 族元素以氮为首, VIA 族元素以氧为首。氢、氦、氩、氪、氙、氡以氦 (He) 为首, 因此, 有人建议称其为氦族元素。

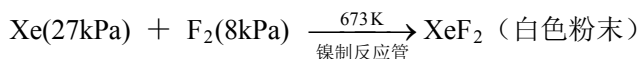
1964 年前后, 车尼克 (Chernick)、姆迪 (Moody)、严志弦等人根据氢、氦、氩、氪、氙、氡这六种元素在地壳中的含量极为稀少, 主张将其称为“稀有气体”¹ (Rare gas)。该名称沿用至今, 已被普遍接受。

稀有气体最本质的特征有两点: 一是常温常压下均呈气态; 二是都以单原子分子存在。为此, 1981 年冯光照等人曾建议将其命名为“单气素” (monogase elements)。这一建议是否合适, 有待商榷, 目前还没有通用。

20.13

20.14 XeF_2 可由下列四种方法合成。

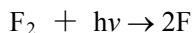
① 加热合成法

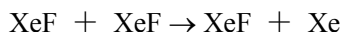


当 Xe 与 F_2 的摩尔比为 1:10 时, 如果以 MgF_2 作催化剂, 反应在 393K 下即可进行。

② 光化学合成法

F_2 在紫外区的吸收谱带为 250~350nm, 最大吸收峰在 290nm 处。用 1000 瓦的高压汞弧灯作紫外光源, 经硫酸钴、硫酸镍溶液滤光后, 波长为 270nm 的光约占 75%。将此光由石英透镜聚焦后, 透过蓝宝石窗孔射入含有 Xe 和 F_2 (分压均为 6.7kPa) 的反应室, 发生下列光化学反应:

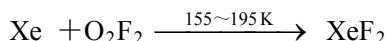




反应完后，经分馏可得纯度为 99% 的 XeF_2 (XeF_4 含量小于 1%)。

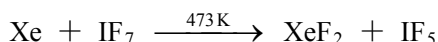
③ 不使用单质氟的制备法

1965 年，Malm 将 Xe 与过量的 O_2F_2 混合，通过下列反应制得了 XeF_2 。



抽去未反应的气体及副产物，剩下的固体在 298 至 333K 温度下升华，即可得到较纯的 XeF_2 。

1972 年，Bartlett 用 IF_7 与 Xe 反应制得了 XeF_2 ，反应如下：



④ 高能辐射法

氙和氟混合物在 77K 温度下用 γ 射线照射或在 238K 温度下用电子流照射，均可得到纯度很高的 XeF_2 。

- 20.15 虽然可用多种方法合成 XeF_n ($n = 2, 4, 6$)，但从原料、设备、操作难易和经济角度考虑，最具实际意义的还是加热合成法。根据氙—氟反应体系的平衡常数，通过控制氙和氟的初始摩尔比、反应温度、反应压力、反应时间等因素，便可合成出所需组成的氟化氙。在实际操作中，对这几个影响因素，可将其中几个固定，仅改变剩余的一个参数，即可达到合成某种固定组成氟化氙的目的。例如，固定氙—氟的比例为 1:10；总压力控制在 33 大气压 ($3.34 \times 10^6 \text{ Pa}$) 左右；当反应温度分别为 393K, 423K, 473K 时，可分别制得 XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 。

最初人们均使用单质氟和氙反应合成氟化氙。但单质氟对人体极具毒害作用，而且与氙反应剧烈，不易控制，反应设备要求高，操作危险性大。因此，后来人们研究出用反应活性温和的含氟化合物代替单质氟制备氟化氙的工艺。但迄今用含氟化合物与氙反应只能合成 XeF_2 和 XeF_4 ，而 XeF_6 仍然只能用单质氟与氙反应得到。

通常情况下， XeF_2 的可以长期稳定地储存于镍制容器或干燥的石英及玻璃容器中； XeF_4 的稳定性较高，可以长期储存于镍制容器中。在无水或氟化氢存在时，也可以长期存放在干燥的石英或玻璃容器中；干燥的 XeF_6 可以长期储存于镍制容器中（即使是在无水条件下， XeF_6 也不能储存于石英或玻璃容器中）。

- 20.16 (1) 物理性质：氟化氙的密度、键能、键长、熔点等数据均随 XeF_n 中 F 原子数的增加而减小；有些性质是两头大中间小，例如在无水 HF 中， XeF_4 难溶，但 XeF_2 和 XeF_6 均大量溶解；分别测定这三种氟化氙的 HF 溶液的电导，发现仅 XeF_6 发生电离。

(2) 化学性质：随着 XeF_n 中 F 原子数的增加， XeF_n 的氧化能力和氟化能力均逐渐

增强。

20.17 XeO_3 、 Na_4XeO_6 是常用的优良的氧化剂，不但氧化力强，可定量地氧化各种物质，而且它们与还原剂反应后，除 Na_4XeO_6 给体系引入很少的 Na^+ 外，生成的Xe随之放出，不会对体系造成污染。

20.18 XeF_2 ：中心Xe原子提供 8 个价电子，2 个配位F原子各提供 1 个电子，Xe原子周围有 5 对电子，呈三角双锥排布，2 个F原子排布在三角双锥的两个锥尖上，3 对孤对电子分布在与键轴相垂直的平面内，呈平面三角形分布，分子的几何构型为直线形。

XeF_4 ：同理可以推测出Xe原子周围有 6 对电子，呈八面体分布，4 个F原子呈平面正方形分布，2 对孤对电子分布在 2 个相对八面体顶点上，分子的几何构型为平面正方形。

XeF_6 ：Xe原子周围有 7 对电子，呈五角双锥分布，6 个F原子排布成一个变形八面体，剩余的 1 对孤对电子占据五角双锥中平面五角形上的 1 个顶点，分子的几何构型为变形八面体。这一推论已被 XeF_6 的红外光谱和电子衍射结果证实。

XeO_3 ：中心Xe原子提供 8 个价电子，3 个配位O原子不提供电子，4 对电子在Xe原子周围呈四面体分布，3 个O原子排布在其中的 3 个顶点上，分子的几何构型为三角锥形（与 NH_3 分子相似）。

XeO_4 ：分子中 4 个O原子排布在四面体的 4 个顶点上，分子的几何构型为四面体（与 CCl_4 分子相似）。

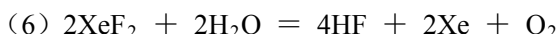
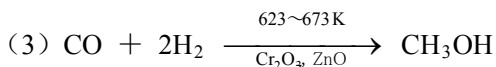
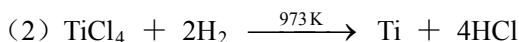
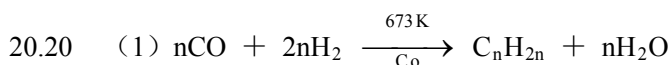
XeO_4^{2-} ：分子中孤电子对占据三角双锥三角平面的一相顶点，4 个O原子排布在三角双锥的另四个顶点上，分子的几何构型为变形四面体。

XeO_6^{4-} ：分子中 6 个O原子排布在八面体的 6 个顶点上，分子的几何构型为八面体。

20.19 化合物中 H 的质量分数为： $1 - 0.2596 - 0.2482 - 0.2268 = 0.2654$

$$\text{得：} n(\text{Ba}):n(\text{Xe}):n(\text{O}):n(\text{H}) = \frac{0.2596}{137.3} : \frac{0.2482}{131.3} : \frac{0.2268}{16} : \frac{0.2654}{1} = 1:1:7.5:140$$

??????????????



- (8) $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{XeOF}_4 + 2\text{HF}$
 (9) $2\text{XeF}_6 + \text{SiO}_2 = 2\text{XeOF}_4 + \text{SiF}_4$
 (10) $\text{XeF}_6 + 8\text{NH}_3 = \text{Xe} + \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{F}$
 (11) $\text{XeF}_6 + 6\text{Hg} = \text{Xe} + 3\text{Hg}_2\text{F}_2$
 (12) $8\text{XeF}_6 + 3\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow 8\text{Xe} + 3\text{CF}_4 + 3\text{C}_2\text{F}_6 + 18\text{HF}$
 (13) $\text{XeO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{Cl}_2 + \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$
 (14) $5\text{Na}_4\text{XeO}_6 + 8\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{NaMnO}_4 + 5\text{Xe} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
 (15) $\text{Na}_4\text{XeO}_6 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}_2\text{XeO}_6 + 4\text{NaOH}$

第二十一章 无机物的定性分析

习 题

21.1 简要说明下列各组概念的区别：

定量分析与定性分析；

常量分析、半微量分析与微量分析；

干法分析与湿法分析；

选择性反应与专属反应。

21.2 举例说明鉴定反应的常见特征。

21.3 举例说明系统分析和分别分析的区别和联系。

21.4 如何表示鉴定反应灵敏度？

21.5 如何提高鉴定反应的选择性？

21.6 在定性分析中做空白实验和对照实验的目的何在？

21.7 已知用 HCl 鉴定 Ag^+ 时，最低浓度为 $1:10^5$ ，检出限量为 $0.5\mu\text{g}$ 。问试验中试液的体积最少应取多少 cm^3 ？

21.8 配制每升含 1g Fe^{2+} 的溶液，边稀释边取 0.05 cm^3 溶液以 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 鉴定，发现稀至500倍时，反应仍有效。求此反应的最低浓度和检出限量。

21.9 各选择一种试剂溶解下列各对化合物中的第一种化合物，以使它们彼此分离，写出有关的反应方程式。

(1) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$;

(2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

(3) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Co}(\text{OH})_2$;

(2) FeS 与 CoS ;

(3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 MnO_2 ;

(4) $\text{Co}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

(5) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$;

(6) SrCrO_4 与 BaCrO_4 ;

(7) PbCrO_4 与 BaCrO_4 ;

(8) ZnS 与 Ag_2S ;

(9) HgS 与 CuS ;

(10) Ag_2S 与 HgS 。

21.10 用 H_2S 沉淀第二组阳离子时，需事先用 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 调节酸度。如果以 HNO_3 代替 HCl ，结果如何？如果以 H_2SO_4 代替 HCl ，结果又如何？

21.11 已知某溶液只含第二组阳离子，将此溶液分成 3 分进行实验，分别得到下述结果，问哪些离子可能存在？

(1) 用水稀释，得到白色沉淀，加 HCl 沉淀又则溶解；

(2) 加入 SnCl_2 溶液，无沉淀生成；

(3) 与组试剂 (H_2S) 作用生成黄色沉淀，其中部分沉淀溶于 Na_2S 溶液，另一部分沉淀不溶，仍为黄色。

21.12 已知某无色溶液，只含第三组阳离子，将其分成三份进行实验，得到以下结果，问哪些离子可能存在？

- (1) 在 NH_4Cl 存在下加过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，无沉淀生成；
- (2) 在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ 缓冲溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，得浅色沉淀；
- (3) 加 NaOH 溶液并搅拌，得浅色沉淀，再加过量 NaOH ，部分沉淀溶解，不溶部分久置，颜色变暗。

21.13 已知某灰绿色溶液含有第三组阳离子，加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 后，得到灰绿色及白色沉淀。将沉淀溶解后，加过量 NaOH 及 H_2O_2 并加热，得黄色溶液，但无沉淀生成。试判断：什么离子肯定存在？什么离子可能存在？什么离子不可能存在？对可能存在的离子，应如何进一步确证？

21.14 含有第三组阳离子的某溶液，加入适量 NH_3 后，生成沉淀；再加入过量 NH_3 时，沉淀部分溶解，不溶沉淀显白色；将白色沉淀加入 NaOH 溶液，则全部溶解。试推断：哪些离子一定存在？哪些离子不可能存在？

21.15 某固体试样由 CuSO_4 ， AgNO_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， PbCl_2 ， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ， K_2CrO_4 ， $\text{Cr}(\text{NO}_3)_4$ ， $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ， Na_2CO_3 中的两种以上物质等摩尔混合而成。混合物加入水中，生成白色沉淀B和溶液C；溶液C使石蕊试纸变红；沉淀B不溶于 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ ，但溶于 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ ；溶液C用过量的 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ 处理得无色溶液并有强烈氨味放出。试推断以上每种固体在试样中是否存在。

21.16 试用6种试剂，将下列6种固体从混合物中逐一溶解，每种试剂只能溶解一种物质，并说明溶解次序。

BaCO_3 ， AgCl ， KNO_3 ， SnS_2 ， CuS ， PbSO_4 。

21.17 不用 H_2S 或其它硫化物试剂，分离下列各组离子：

- (1) Pb^{2+} ， Co^{2+} ， Bi^{3+} ， Ba^{2+} ；
- (2) Mn^{2+} ， Al^{3+} ， Pb^{2+} ， Bi^{3+} ；
- (3) Cu^{2+} ， Al^{3+} ， Fe^{3+} ， Ca^{2+} ；
- (4) Ag^+ ， Pb^{2+} ， Cr^{3+} ， Zn^{2+} ；

(5) Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 。

21.18 鉴定下列两种合金的确切组成:

(1) 含有 Pb, Sn, Zn, Al 的铜基合金;

(2) 含有 Al, Pb, Cu, Fe 的锌基合金。

设计定性分析方案, 并写出有关的离子反应方程式。

21.19 某试液能使酸性 KMnO_4 溶液褪色, 但不能使碘-淀粉溶液褪色, 问哪些阴离子可能存在?

21.20 含有某些阴离子的未知溶液, 经初步检验结果如下:

(1) 试液酸化时无气体发生;

(2) 弱酸性溶液中加 BaCl_2 无沉淀析出;

(3) 硝酸溶液中加 AgNO_3 有黄色沉淀析出;

(4) 酸性溶液中加 KMnO_4 , 紫色褪去; 加 I_2 -淀粉蓝色不褪;

(5) 与 KI 无反应。

根据以上初步检验结果, 试推断: 哪些阴离子可能存在? 哪些阴离子肯定不存在?

习题解答

21.1 解: (1) 质分析有两个方面: 一是分析(鉴定)物质是由哪些元素、原子团或官能团组成; 二是分析(测定)物质中有关组分的含量。前者称为定性分析, 后者称为定量分析。

(2) 在定性分析中, 根据被测物质质量的多少, 分为常量分析、半微量分析及微量分析。常量分析是指试样质量大于 0.1g 或体积大于 10cm^3 的分析; 微量分析是指试样质量小于 0.01g 或体积小于 1cm^3 的分析; 半微量分析中试样质量或体积则介于二者之间。

(3) 干法分析是指通过固体试样与固体试剂在高温 ($500\sim 1000^\circ\text{C}$) 下的特征反应来鉴定物质组成的方法。干法分析主要有焰色反应、熔珠试验等。

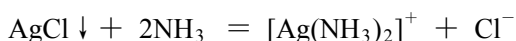
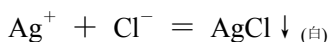
湿法分析是指通过试样与试剂在水溶液中的特征反应来鉴定物质组成的方法。由于无机物在水溶液主要以（水合）离子的形式存在，因此湿法分析通常检出的是离子而不是分子或原子，被测试样与试剂间的反应主要是离子反应。

（4）只与一种离子反应的试剂称为专属性试剂，对应的反应称为专属性反应；与少数几种离子反应的试剂称为选择性试剂，对应的反应称为选择性反应。

21.2 解：鉴定反应的外观特征主要有以下三种：沉淀的生成或溶解，溶液颜色改变，气体逸出。

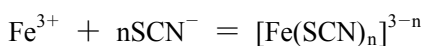
（1）沉淀的生成或溶解

例如向某溶液中滴加 AgNO_3 溶液，有白色沉淀生成，再加入稀硝酸沉淀不溶解，显示可能有 Cl^- 存在；离心分离除掉溶液，再加入氨水，白色沉淀溶解，证实原溶液中的确有 Cl^- 存在。涉及的反应有



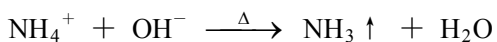
（2）溶液颜色改变

例如向某溶液中滴加 KSCN 溶液，如果溶液变为血红色，则证明原溶液中有 Fe^{3+} 存在，相关反应为



（3）气体逸出

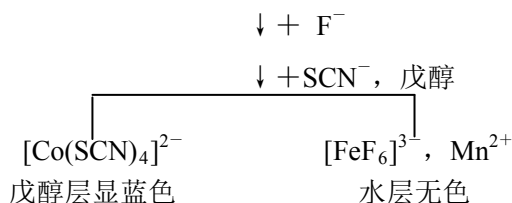
例如向某溶液中加入 NaOH 溶液并加热，有刺激性无色气体放出，该气体能使湿润的红色石蕊试纸变蓝，证明原溶液中有 NH_4^+ 存在。相关反应为



21.3 解：（1）对多种离子共存的溶液，如果不经离子分离分组，而直接进行某一种离子鉴定的方法称为分别分析。在分别分析中，要求其他共存离子对待测离子的鉴定反应不产生干扰，或者虽有少数几种离子干扰，但可用加入掩蔽剂的方法消除其干扰。分别分析适用于指定范围内离子的定性分析，即试液组成已大致了解，只是用分别分析证

实其中某个或某些离子是否存在。另外，分别分析的结果与鉴定离子的先后顺序无关。

例如某试液含有 Co^{2+} ， Fe^{3+} ， Mn^{2+} 等离子，要鉴定证实 Co^{2+} 的存在，可用下述分别分析步骤：

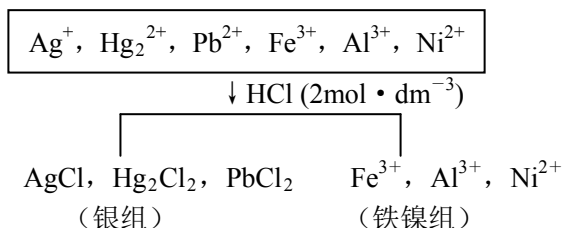


(2) 溶液中含有的多种离子对鉴定反应干扰严重时，就不宜用分别分析法，而改用系统分析法。系统分析是指先按一定的步骤和顺序将试液中的离子进行分离（分组），然后再分别鉴定待检离子的方法。

系统分析的步骤是首先用几种试剂将试液中性质相似的离子分成若干组；然后在每一组中用特定的鉴定反应确定某种离子是否存在。有时也需要在各组内作进一步的分离与鉴定。

将各组离子分开的试剂称为“**组试剂**”。采用组试剂将性质相近的离子进行分离，可以使复杂的分析工作简单化。常用的组试剂一般为沉淀剂。理想的组试剂应满足四个要求：其一是使离子分离完全，即部分离子完全沉淀，而其余离子则存在于水溶液中；其二是沉淀与溶液易于分离；其三是反应迅速；其四是一个组内的离子不宜过多，以便于分别鉴定。

例如某溶液含有 Ag^+ ， Hg_2^{2+} ， Pb^{2+} ， Fe^{3+} ， Ni^{2+} 和 Al^{3+} 等离子，用盐酸作组试剂可以将溶液中的离子分成两组：



然后，使银组离子进一步分离，以鉴定 Ag^+ ， Hg_2^{2-} ， Pb^{2+} ；使铁镍组离子进一步分离，以鉴定 Fe^{3+} ， Al^{3+} ， Ni^{2+} 。

21.4 解：鉴定反应的灵敏度就是指某种离子被检测的灵敏程度，通常用“检出限量”和“最低浓度”两个指标表示。

“检出限量”：在一定条件下，利用某种鉴定反应能检出某种离子的最小质量，通常用微克（ μg ）表示。

“最低浓度”：在一定条件下，鉴定反应能得到肯定结果所需备检离子的最低浓度，通常用质量分数（%）表示²。

21.5 解：提高鉴定反应选择性的途径主要有：

(1) 控制溶液的酸度

(2) 加入掩蔽剂

(3) 分离干扰离子

21.6 解：(1) 空白试验

用蒸馏水代替试液，用同样方法进行的试验，称为空白试验。空白试验用于检查所用试剂或蒸馏水中是否含有被鉴定的离子。

(2) 对照试验

用已知溶液代替试液，用同样方法进行的试验，称为对照试验。对照试验用于检查试剂是否失效或反应条件是否控制准确。

21.7 解： $0.5 \times 10^5 \times 10^{-6} = 0.05(\text{g})$

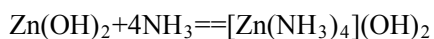
稀盐酸的密度用 $1.0\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，则所需试液的体积为：

$$0.05 \div 1.0 = 0.05(\text{cm}^3)$$

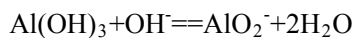
21.8 解：检出量： $1 \div 500 = 0.02\text{g} = 2.0 \times 10^3(\mu\text{g})$

最低浓度： $1 \div 0.05 \div 500 = 0.04 = 4\%$

21.9 解: (1) 氨水溶液



(2) 烧碱溶液

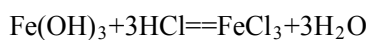


(3) 烧碱溶液



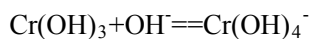
(4)

(5) 稀盐酸



(6)

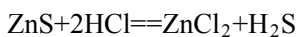
(7) 烧碱溶液



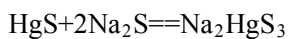
(8)

(9)

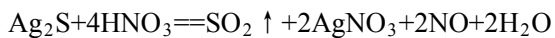
(10) 稀盐酸



(11) Na_2S 溶液



(12) 硝酸



21.10 解: 如果以硝酸代替盐酸, 则硝酸将氧化后来加入的氢硫酸, 无法起到沉淀阳离子的目的。

如果以硫酸代替盐酸, 则

21.11 解: 第 2 组也称为铜锡组, 含有 Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}

⁺八个离子。

(1) 说明不含 Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} ;

(2) 说明不含 Hg^{2+} ;

(3) 说明可能含 Cd^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} ; 不含 Cu^{2+} , Pb^{2+} 。

故此溶液中可能含 Cd^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} 。

21.12 解: 第3组也称为铁镍组, 含有 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等。组试剂为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。

溶液无色说明不含 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ;

(1) 说明不含 Al^{3+} ;

(2) 说明不含 Mn^{2+} ;

(3) 说明含 Zn^{2+} ;

21.13 解:

21.14 解: Al^{3+} , Zn^{2+} 一定存在, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 不可能存在。

21.15 解: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 存在。

21.16 解: 第一步, 加入水, 溶解 KNO_3 ;

第二步, 加入氨水, 溶解 AgCl ;

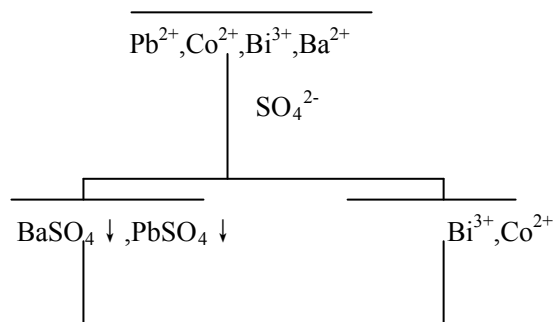
第三步, 加入 Na_2S 溶液, 溶解 SnS_2 ;

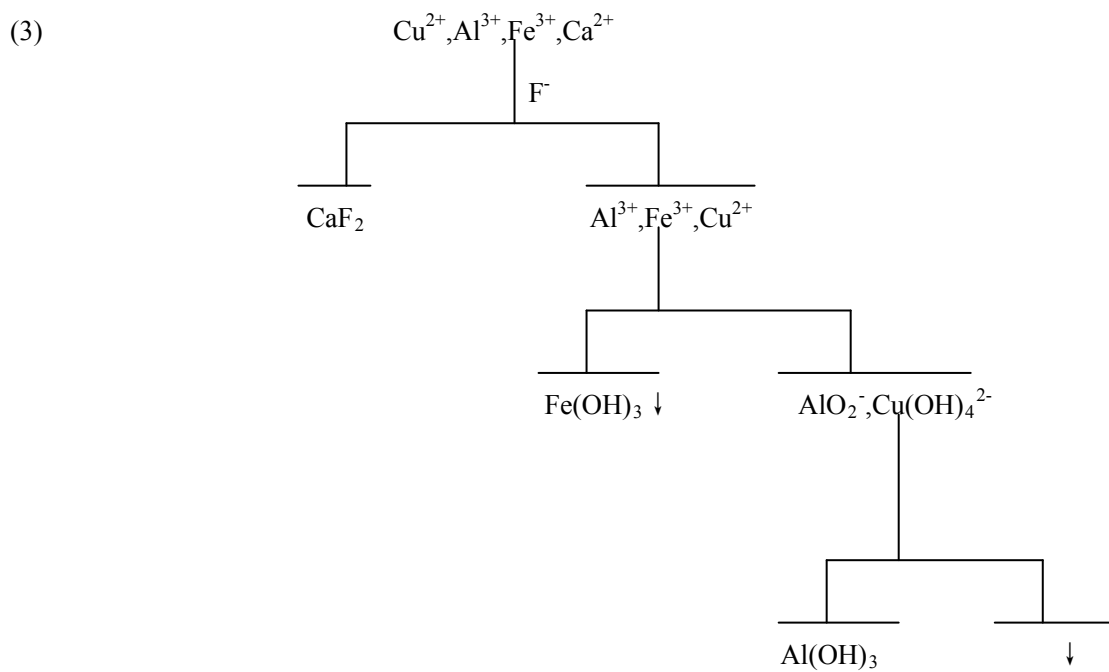
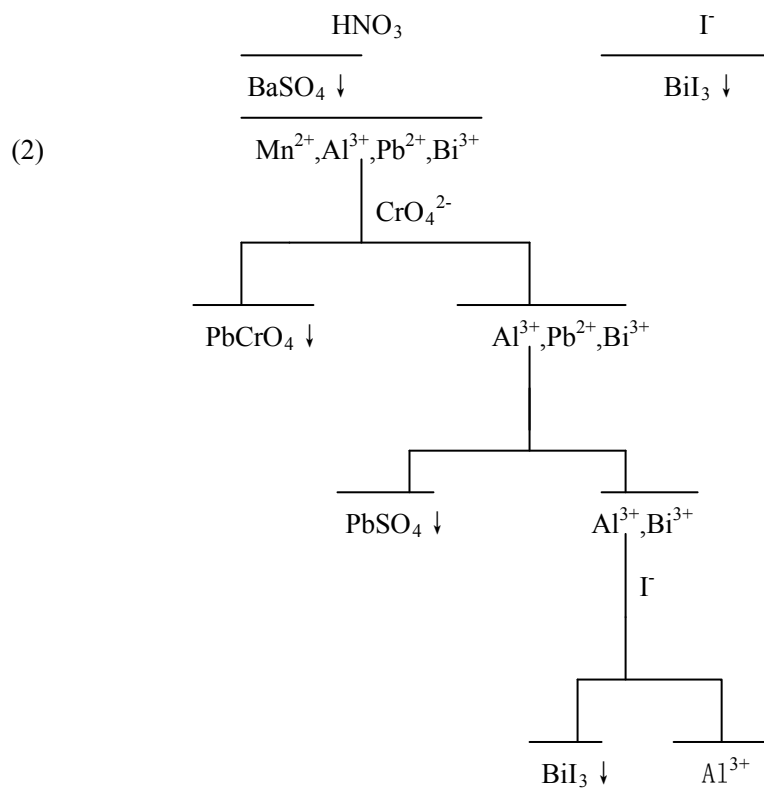
第四步, 加入稀盐酸, 溶解 BaCO_3 ;

第五步, 加入浓盐酸, 溶解 PbSO_4 ;

第六步, 加入硝酸, 溶解 CuS 。

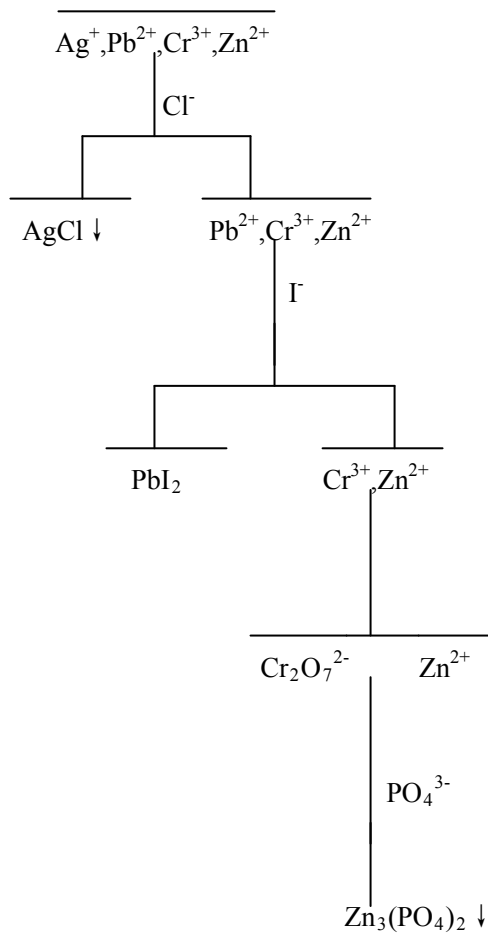
21.17 解: (1)



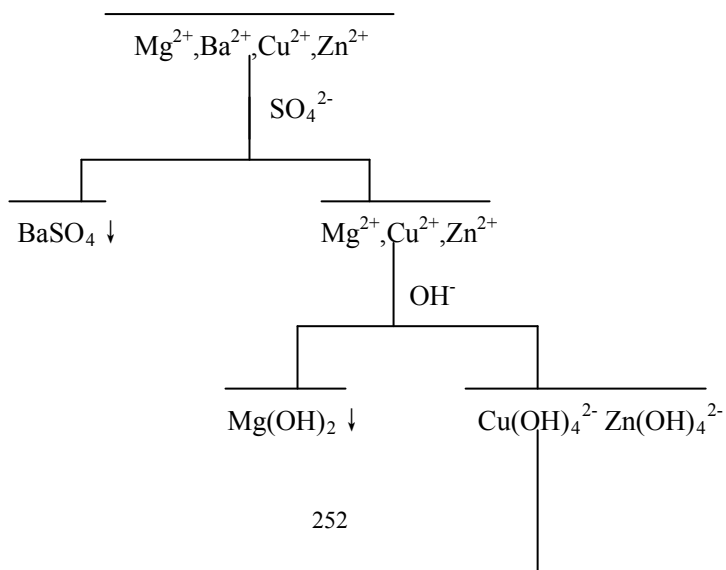




(4)



(5)



I⁻

CuI ↓

21.18 解:

21.19 解: Br⁻, Cl⁻可能存在; I⁻或NO₂⁻其中一种可能存在。

21.20 解: (1) 说明CO₃²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, CN⁻肯定不存在;

(2) 说明无SO₄²⁻;

(3) 说明可能有Br⁻, Cl⁻;

(4) 说明无SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, CN⁻

(5) 说明无NO₂⁻

综上分析, Br⁻, Cl⁻, PO₄³⁻可能存在; CO₃²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, CN⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻肯定不存在。