

## 第一章 化学基本概念和定律补充习题答案

### 一. 选择题

1.A 2. C 3.C 4.A.5.A 6.C 7 C

## 第二章 化学热力学初步补充习题答案

### 一. 选择题

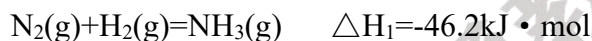
1.C 2C. 3D.4.D5.C6.C7.E 8.C9. A10.A

### 二. 填空题

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 1 体系的始态和终态      | 变化途径            |
| 2. 供给体系的能量      | 2. 体系对环境做功耗去的能量 |
| 3 q 为正,反之为负     | w 为正,反之为负       |
| 4 43.93kJ · mol | 41.45kJ · mol   |
| 5 21.9 kJ · mol | 1074.5          |

### 三. 问答题

1 解: 根据已知



以上 3 式相加得  $\text{N}(\text{g}) + 3\text{H}(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -1123.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$$

2 解:  $\because \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T}$$

$$= \frac{(-402.0) - (-345.7)}{298} = -0.189 \text{ kJ} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$$

$\Delta H$ 、 $\Delta S$  随 T 变化小,忽略, $\therefore$ 若使反应自发,则:

$$\Delta G < 0 \quad \text{即} \quad \Delta H - T\Delta S < 0$$

$$(-402.0) - T \times (-0.189) < 0$$

$$T < 2127 \text{ (K)}$$

反应自发进行的最高炉温是  $< 2127 \text{ K}$ .

3 答: 因  $\Delta G < 0$ , 是自发的, 而  $\Delta G > 0$  是非自发的.

$$\Delta G = 2\Delta G (\text{SO}_2, \text{g}) - 2\Delta G (\text{SO}_3, \text{g})$$

$$=2 \times (-300) - 2 \times (-370) = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol} > 0$$

所以在已知条件下反应是非自发的。

分解 1 克  $\text{SO}_3(\text{g})$  的

$$\Delta G = \frac{140}{2 \times (32+48)} = 0.875 \text{ kJ}$$

4 解:  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

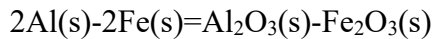
$$\Delta H = 4 \times (-242) - (-1118) = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta S = 4 \times 189 + 3 \times 27 - 130 \times 4 - 146 = 171 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$$

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

$$= 150 - 298 \times 171 \times 10^{-3} = 99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$$

5 解: ①-②式得:



即  $2\text{Al}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$= -1669.8 + 822.2 = -847.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$$

即产生 2molFe 时放热 847.6kJ.

则产生 1kgFe 时可放热

$$Q = \frac{1000}{56} \times \frac{847.6}{2} = 75678 \text{ (KJ)}$$

6 解: 298K 时

$$\Delta H = (-395.2) \times 2 - (-296.9) \times 2 = -196.6 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G = (-370.4) \times 2 - (-300.4) \times 2 = -140 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S = ((-196.6 + 140) \times 1000) / 298 = -189.9 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

$$1000\text{K 时 } \Delta G_{1000} = \Delta H_{298} - 1000 \times \frac{-189.9}{1000} = -6.7 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$K = \frac{-\Delta G}{2.303RT} = \frac{6.7 \times 1000}{2.303 \times 8.314 \times 1000} = 0.3499$$

$$K = 2.24$$

7 解:  $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$\Delta H = -110.5 - (-241.8) = 131.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G = -137.3 - (-228.6) = 91.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G \times 1000}{298} = 134.1 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

忽略  $\Delta H, \Delta S$  随 T 变化,

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{平衡时, } \Delta G = 0$$

$$\therefore T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{131.3 \times 1000}{134.1} = 979.1(\text{K})$$

即  $T=979.1\text{K}$  时体系处平衡状态.

8 解: 由已知得:

①  $\Delta H(\text{Br}, \text{aq}) = \Delta H = 120.9(\text{kJ} \cdot \text{mol})$

②  $\Delta G = \Delta G(\text{Br}, \text{aq}) = -102.8(\text{kJ} \cdot \text{mol})$

③ 
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{((-120.9) - (-102.8)) \times 10}{298}$$

$$= -60.7\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$$

④  $\Delta S = S(\text{Br}, \text{aq}) + S(\text{H}, \text{aq}) - S(\text{Br}_2, \text{l}) - S(\text{H}_2, \text{g})$

$S(\text{Br}, \text{aq}) = 80.8(\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K})$

9 答: 常温常压下可认为  $K=298, P=101.325\text{KPa}$  即标准状况, 反应是否自发, 由  $\Delta G$  判断:

$$\Delta G = \Delta G(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta G(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta G(\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{l})$$

$$= -517 \text{kJ} \cdot \text{mol}$$

$\therefore \Delta G < 0 \quad \therefore$  反应可自发进行.

10 解:

$$\therefore \Delta G = -2.303RT \lg K$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 298 \lg 10 = 308.12 \text{kJ} \cdot \text{mol}$$

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

$$\therefore \Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} = \frac{(284.24 - 308.12) \times 10}{298}$$

$$= -80.12 \text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$$

### 第三章 化学反应速度补充习题答案

### 一.选择题

1 D	2 B	3 B	4 D
5 C	6 A	7 C	8 A
9 D	10 B		

### 二.填空题

- 1 L · mol · s 二
- 2 三 双分子反应
- 3 2 三
- 4  $V=k(N \cdot O)$  一
- 5 一定增大 也增大相同的
- 6 改变了原来的反应途径 降低了反应的活化能
- 7 恒温下,基元反应的
- 8  $V=K[A] [B]$  3
- 9  $-E_a/2.303R$  A
- 10 一般是一致的 是无意义的

### 三.问答题

1 答: 根据分子能量分布示意图,在水中含有一小部分分子具有较高的能量,而使其脱离水表面而转变为气体,能量较低的分子通过从环境中吸收能量,(光,热),逐步变为具有较高能量的分子逸出表面变为气体,而不断挥发.

2 答: 热力学计算只是用始态与终态自由能之差进行判断反应能否自发进行.而实际反应却需要一个活化能,活化能越大,活化分子数越少,难于发生有效碰撞,而观察不到有明显的反应发生.

3 答: 1.增大反应物浓度可以增大反应速度,因为活化分子总数增加,有效碰撞此数增加,加快了反应速度. 2. 增大反应物能量,如加热,光照等,提高活化分子百分数,以提高有效碰撞次数,加快反应速度. 3. 加入催化剂,改变反应途径,降低活化能,增大活化分子百分数,提高有效分子碰撞次数,加快反应速度.

4 答: 根据反应速度理论,只有活化分子发生碰撞,才是有效碰撞.能发生反应,而其余绝大多数都为无效碰撞,不发生化学反应,因此实际反应速度却不高

5 阿累尼乌斯公式为  $k=A \exp(-E/RT)$ ,对给定反应 A E 是定数,温度升高使  $\exp(-E/RT)$  变大,即 k 变大.在其它条件不变时,反应速度 V 完全由速度常数 k 决定,所以 k 增大必然使 V 增大

6 温度不变时,给反应加入正催化剂,作用是降低反应的活化能.根据  $k=A \exp(-E/RT)$ ,E 的降低,使  $\exp(-E/RT)$  增大,A 为常数,则 k 增大.在其它条件一定时,k 与 V 成正比,所以活化能的降低必然导致反应速度的加快

7 A

因复杂反应的速率由定速步骤确定,即最慢的反应步骤,上机理反应(2)便是,依质量作用定律:

$$V=k[I][H_2IO_3^+] \text{-----}(A)$$

$$\text{由(1)得}[H_2IO_3^+]=K_{\text{平}}[IO][H] \text{-----}(B)$$

(B)代入(A)

$$V=k[I] \cdot K_{\text{平}}[IO][H] = k[I][IO][H]$$

### 四.计算题

1 解: 设  $T_1=700K, T_2=800K$ ,且速度常数为 K

$$\therefore \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2.303RT_2} - \frac{E_a}{2.303RT_1}$$

$$\therefore \frac{1.2}{K} = \frac{150 \times 10}{2.303 \times 8.31 \times 800} - \frac{150 \times 10}{2.303 \times 8.31 \times 700}$$

$$= -1.4$$

$$\frac{1.2}{K} = 0.04$$

$$K = 30 (\text{L} \cdot \text{mol} \cdot \text{S})$$

2 解:

$$\lg \frac{k}{k} = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

代入数据解得:

$$E = 98 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

3 解:

设方程为  $V = k C_{\text{NO}}^m C^{\text{C}}$

由(1),(2)组数据看出  $m=2$

由(3),(4)组数据看出  $n=1$

则反应的总级数  $= 1 + 2 = 3$

所以  $V = k C_{\text{NO}}^2 C$

$$k = \frac{V}{C_{\text{NO}}^2 C} = 131.7 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{S}$$

4 解:

$$\lg \frac{k}{k} = \frac{E}{2.30R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \right)$$

$$= \frac{50 \times 10}{2.30 \times 8.31} \left( \frac{1}{310} - \frac{1}{313} \right) = 0.08$$

则  $k/k = 1.2$

反应速度增加了 20%

### 化学平衡补充习题答案

一. 选择题

1	A	2	B	3	B	4	B
---	---	---	---	---	---	---	---

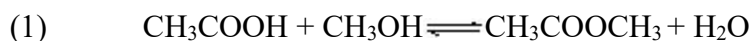
4	C E	5	B	6	B D	7	C
8	D	9	D	10	B		

## 二. 填空题

- 1  $7.25 \times 10^{-1}$                        $7.25 \times 10^{-1}$   
 2  $1.46 \times 10^{10}$                       HBr(aq)离解的很完全  
 3 0.5mol                      50%  
 4 67%                      33.3  
 5 加快                      向左移动  
 6 无影响                      使平衡右移

## 三. 问答题

1 答:

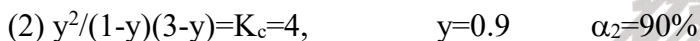


始:            1            1            0            0

平:            1-X            1-X            X            X

$$\frac{X^2}{(1-X)^2} = K_c = 4 \quad X=0.67$$

$$\alpha_1 = \frac{0.67}{1} \times 100\% = 67\%$$



$\alpha_2 > \alpha_1$ , 是由乙酸的浓度增大, 使平衡右移导致甲醇的转化率升高

2 答: 升高温度, 可以加快正逆反应的反应速度, 平衡将逆向移动. 因升高温度使速度常数增大, 反应速度则加快. (或从活化分子百分数增大, 有效碰撞增多, 微观角度说明). 依据勒夏特列原理, 升高温度, 平衡向吸热方向移动. 给出反应, 逆向吸热, 正向放热, 所以平衡将逆向移动.

3 答: 因为催化剂能起到改变反应历程, 从而改变反应活化能的作用, 所以能影响反应速度, 但由于催化剂同时改变正, 逆反应的活化能, 同等速度的影响正, 逆反应速度, 而改变反应的始态和终态, 所以不影响化学平衡.

4 答: 对于此反应, 低温有利于提高反应物的转化率, 但低温反应速度慢, 使设备利用率低, 单位时间合成氨量少, 为使其有较高的转化率, 和较快的反应速度, 单位时间内合成较多的氨, 常以催化剂的活性温度为该反应的控制温度. 高压对合成氨有利, 但压力过高对设备要求高, 运转费高, 因此, 压力不宜过高, 为了得到更多的氨, 常用加压, 冷却合成气的方法, 以分离氨, 使平衡右移.

## 四. 计算题

1 解:



始:  $2 \times 10^5$              $1 \times 10^5$             0

平:  $(2 \times 10^5 - X)$      $(1 \times 10^5 - 1/2X)$     X

有  $(2 \times 10^5 - X) + (1 \times 10^5 - 1/2X) + X = 2.2 \times 10^5$

$X = 1.6 \times 10^5 (\text{Pa})$

$$\alpha = \frac{1.6 \times 10^5}{2 \times 10^5} \times 100\% = 80\%$$

$$K = \frac{P_C^2}{P_A^2 P_B}$$

$$= \frac{1.6 \times 10^5}{(0.4 \times 10^5) (0.2 \times 10^5)} = 8 \times 10^{-4}$$

2 解:  $\because \Delta G^\ominus = -2.30RT \lg K_p$   
 $\therefore \Delta G^\ominus = -2.30 \times 8.31 \times (273+25) \times \lg 5.0 \times 10^{17}$   
 $= 100813 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$   
 $= 1.008 \times 10^2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

3 解:  
 平衡时,  $P(\text{NH}_3) = 10 \times 3.85\% = 0.385P^\ominus$   
 $P(\text{N}_2) = \frac{10 - 0.385}{4} = 2.40P^\ominus$   
 $P(\text{H}_2) = 3P(\text{N}_2) = 7.2P^\ominus$   
 $K_p = \frac{P}{P} \frac{P}{P} = \frac{0.385}{7.2 \times 2.4} = 1.65 \times 10^{-4}$

设  $50P^\ominus$  时,  $\text{NH}_3$  占 X  
 $P = 50XP^\ominus \quad P(\text{N}_2) = \frac{50}{4} (1-X) = (12.5 - 12.5X)P^\ominus$   
 $P(\text{H}_2) = (37.5 - 37.5X)P^\ominus$   
 $\frac{(50X)}{(37.5 - 37.5X)^3 (12.5 - 12.5X)} = 1.65 \times 10^{-4}$

$X = 0.15$   
 $\text{NH}_3$  占 15%.

4 解:  
 $K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{40 \times 12}{40 \times 20} = 0.6$

恒容下通入  $\text{CO}$  使  $P(\text{H}_2)$  增大  
 $17 - 12 = 5 (\text{kPa})$   
 $P'(\text{CO}_2) = 40 + 5 = 45 (\text{kPa}) \quad P'(\text{H}_2\text{O}) = 20 - 5 = 15 (\text{kPa})$

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

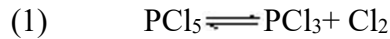
$$P_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} K_p} = \frac{17 \times 45}{0.6 \times 15} = 85 (\text{kPa})$$

5 解:  
 $\text{N}_2$  的物质的量的分数为  $\frac{100}{500} = 0.2$ , 则  $\text{NH}_3$  的为  $1 - 0.2 - 0.4 = 0.4$   
 则  $P = 500 \times 0.4 = 200 \text{kPa}$ ,  $P(\text{H}_2) = 500 \times 0.4 = 200 \text{kPa}$

$$(1) K_{p1} = \frac{P}{P} = \frac{200}{200 \times 100} = 5 \times 10^{-5}$$

$$(2) K_{p2} = \sqrt{\frac{1}{K}} = 1.4 \times 10^2$$

315DE03 解:



$$\text{平衡: } \frac{0.7-0.5}{2} \quad 0.5/2 \quad 0.5/2 \quad (\text{mol/L})$$

$$\text{即: } 0.1 \quad 0.25 \quad 0.25$$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0.25)}{0.1} = 0.625$$

$$K_p = K_c (RT)^{2-1-1} \\ = 0.625(0.082 \times 523)^1 = 26.8$$

(2) 设有 X mol 转化为  $\text{PCl}_5$



$$\text{平衡: } \frac{0.1+X}{2} \quad \frac{0.25-X}{2} \quad \frac{0.25+(0.1-X)}{2}$$

$$\frac{\frac{0.25-X}{2} \cdot \frac{0.3-X}{2}}{\frac{0.1+X}{2}} = 0.625$$

解,得:  $X = 0.045 \text{ (mol)}$

$$\text{PCl}_5 \text{ 的分解百分率为: } \frac{\frac{0.25-X}{2} \times 2}{0.70} \times 100\% = 65\%$$

### 第五章原子结构习题参考答案

#### 一、选择题

1 C	2 D	3 C	4 B.D
5 A	6 B	7 C	8 C
9 C	10 D		

#### 二、选择题

1 A. 4p B. 5d

2 主 角

3 对核电荷的抵消作用  $E = -\frac{13.6(Z- )}{n} \text{ (ev)}$

4  $n+0.71$  n

5 几率密度 几率

6 几率密度 半径



- 7 5 4  
 8 N Ni  
 9 1. Ti:  $3d^24s^2$  2. I:  $5s^25p^5$   
 10 能量 能级次序交错的现象

### 三.问答题

1 答:

电离势:1mol 气态的基态原子或离子生成 1mol 气态阳离子时所需的能量( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),叫电离势.

电子亲合势:1mol 气态的基态原子(或离子)生成 1mol 气态阴离子时所放出的能量( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),叫做电子亲合势.

气态原子失去电子时要克服核对电子的吸引力,使得有效核电荷增加,半径减小,所以吸收能量较多.电离能都为正值.而气态原子得到电子时,由于核吸收电子要放出能量,但克服电子之间的斥力要消耗部分能量使放出的能量减小,所以其数值要小于电离势.

2 答:

Be 与 B,N 与 O 虽同样电离第一个电子,但这个电子在原子中的环境不完全相同,Be( $2s^2$ )s 能级全充满是稳定状态,而 B( $2s^22p^1$ )电离一个 p 电子造成全空较稳定状态,所以  $I_1(\text{B}) < I_1(\text{Be})$ .N 的  $2p^3$  能级具有半充满稳定状态.电离一个电子困难,而它后面的 O( $2p^4$ )则失掉一个 p 电子变成半满稳定结构,故  $I_1(\text{O}) < I_1(\text{N})$  出现了不符合规律的现象.

3 答:24 号元素为 Cr,价电子结构为  $3d^5 4s^1$ .

3d 轨道:	n	l	m	$m_s$
3	2	-2	$+\frac{1}{2}$ (或全为 $-\frac{1}{2}$ )	
3	2	-1	$+\frac{1}{2}$	
3	2	0	$+\frac{1}{2}$	
3	2	+1	$+\frac{1}{2}$	
3	2	+2	$+\frac{1}{2}$	
4s 轨道:	4	0	0	$+\frac{1}{2}$ (或为 $-\frac{1}{2}$ )

4 答:

(1). 当  $n=4$  时,L 的可能值是 0.1.2.3.

(2). 当  $n=4$  时,轨道总数:L=0 时只有 1 条轨道;L=1 时有: -1.0.+1;L=2 时有: -2.-1.0.+1.+2; L=3 时有-3.-2.-1.0.+1.+2.+3.所以共有 16 条轨道.

5 答:

主量子数 n 与电子的能量有重要关系.单电子原子电子能量完全由 n 决定,

$E = -\frac{13.6 \times 1}{n} \text{ eV}$ ,多电子原子中电子能量主要取决于 n,但 l 也与能量有关.同一原子内 n 相同的电子,在相同的空间运动,称为同一电子层.

## 6 分子结构补充习题答案

### 一、选择题:

1 A	2 A.C	3 C.D	4 D
5 D	6 C.E	7 C	8 B
9 C	10 C		

## 二. 填空题

- 101AC02 <1>. 阴.阳离子间通过静电作用 <2>. 离子晶体(或离子化合物)
- 101AC04 <1>. 现代价键理论(VB 法)和分子轨道理论(MO 法)  
<2>. 既有饱和性又有方向性。
- 101BC03 <1>. 氢键 <2>.共价键
- 102AC04 减小 增大
- 103AC02 <1>. 键能 <2>. 晶格能的负值
- 103AC05 <1>. 大小相等.  
<2>. 键能等于键的离解能的平均值.
- 103AC06 牢固 稳定
- 103AC08 强度 稳定
- 104AC03  $120^\circ$   $109^\circ 28'$
- 105AC01 <1>. 极性分子与非极性分子;  
<2>. 极性分子与非极性分子, 极性与极性分子.
- 106AC02 分子中未成对电子产生的磁场 分子的空间构型
- 209AC01 正常共价键 配位键
- 209AC03 <1>成键两原子中有自旋相反的单电子  
<2>成键的两原子的原子轨道能最大程度重叠
- 209AC05 单键 多重键
- 209BC06 键能 键级
- 209BC07 大 活泼
- 209BC08 正常共价键和配位键  $\sigma$ 键和 $\pi$ 键
- 210BC01 三角锥形 正四面体形
- 210BC03 <1>.  $sp^3$  <2>.  $sp^2$
- 105AC03 饱和性和方向性
- 106AC01  $u = \sqrt{n(n+2)}$  玻尔磁子
- 106AC03 分子极性大小的  $=q \cdot d$
- 209BC03 <2>. 轨道最大重叠 <3>. 共价键最小排斥原理
- 209BC04 一个原子有几个未成对电子只可和几个自旋相反的电子配对成键.  
为满足最大重叠,成键电子的轨道只有沿着轨道伸展的方向进行重叠才能成键(除 S 轨道),所以共价键具有方向性.
- 212AC01 < >
- 212AC03  $\sigma_{2s}$  和  $\sigma_{2s}^*$  成键和反键
- 212AC04 s.p.d.f...  $\sigma$ 、 $\pi$ ...
- 212AC05 <2>.最大重叠原则 <3>. 能量近似原则

## 三. 问答题

1  $sp$  杂化可分为三种: $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 。各种杂化的成分如下:

$$sp: \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} p$$

$$sp^2: \frac{1}{3} s + \frac{2}{3} p$$

$$sp^3: \frac{1}{4} s + \frac{3}{4} p$$

2 <1>. 成键两原子内有自旋相反的成单电子,两原子原子轨道有最大程度重叠;

<2>. 共价键的本质是电性的;

<3>. 共价键的特点是具方向性.饱和性.

3 原子轨道沿键轴方向按头碰头方式重叠,形成 $\sigma$ 键;

原子轨道沿键轴方向按肩并肩方式重叠,形成 $\pi$ 键;

$\sigma$ 键沿键轴呈圆柱形对称,重叠程度大,键能大,不易参加反应;

$\pi$ 键沿键轴的节面呈平面对称,重叠程度小,键能小,易参加反应.

4 答:同一原子中能量相近的某些原子轨道,在成键过程中重新组合成一系列能量相等的新轨道而改变了原有轨道的状态.这一过程称为杂化.所形成的新轨道叫做杂化轨道.杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道的总数.

5 答: $\text{NH}_3$ 分子中中心原子N与H成键时采取 $\text{sp}^3$ 不等性杂化,即由于一条杂化轨道被孤电子对占据,因而所形成的杂化轨道中含的s成分就不完全一样.被孤电子对占据的那条 $\text{sp}^3$ 杂化轨道s成分就大,这种不完全等同的杂化轨道的形成过程即不等性杂化.

#### 四. 计算题

1 解:  $U=612 + 159 + \frac{155.5}{2} + 520.2 - 349.3 = 1019.2 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

2 解:  $I_{\text{Na}}=-576-(-920)-102-\frac{1}{2} \times 159-(-340)=502.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

3 解: C-H 的键能  $D_{\text{C-H}}=(74.9 + 718 + 4 \times 218) \div 4=416.2 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

4 解:  $D_{\text{HCl}}=92.5 + \frac{1}{2} \times 436 + \frac{1}{2} \times 247 = 434 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

### 第7章 酸碱解离平衡补充习题答案

#### 一. 选择题

1 B	2 C	3 D	4 C
5 C	6 D	7 C	8 B
10 BC	11 D		

#### 二. 填空题

1  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$

2 0.8 少

3 7 5

4 弱酸, 弱碱

- 5 酸碱指示剂 酸度计
- 6 降低 同离子效应
- 7 左 不变
- 8 产生 BaSO<sub>4</sub> 白色沉淀 同离子效应
- 9 (1) 将 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶于稀 HNO<sub>3</sub> 中
- (2) 再用蒸馏水稀释到所需浓度
- 10 降低(或减小)

### 三. 问答题

1 答: 因硫化铝属弱酸弱碱盐, 阴阳两种离子都发生水解, 而且相互促进. 水解的最终产物是 Al(OH)<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>S, 而得不到硫化铝, 因此硫化铝在水中不能重结晶. 反应方程式:



2 答: 因为盐水解的实质是组成盐的离子与水电离出来的 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 生成弱电解质的反应. 在元素周期表中, 碱金属离子不能结合水中的 OH<sup>-</sup>, 生成弱碱, 所以它们几乎不水解.

酸根离子的水解常数  $K_{\text{h}} = K_{\text{w}} / K_{\text{a}}$ ,  $K_{\text{a}}$  越小, 酸越弱. 酸根离子接受质子的能力越强, 使  $K_{\text{h}}$  越大. 所以, 酸根离子的水解常数与它们接受质子的能力成正比.

3 答: 不一定是.  $\text{pH} > 7$  只能表明该溶液中  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ , 溶液显碱性. 使水溶液呈碱性的溶质, 可能是碱也可能是盐, (弱酸强碱盐)

4 答: 不能. 溶液酸碱性强弱与酸物质的强弱是两个不同的概念. 盐酸是一种强酸, 但它组成的酸溶液不一定呈强酸性, 如很稀的盐酸 ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 其溶液呈弱酸性.

5 答: 选择  $\text{p}K_{\text{h}}$  与  $\text{pH}(\text{pOH})$  相近的弱酸(弱碱)及其盐组成溶液. 调整  $\frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}}$  或

$\frac{C_{\text{碱}}}{C_{\text{盐}}}$  比, 使  $\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{a}}$  或  $\text{pOH} \approx \text{p}K_{\text{b}}$ .

6 答: 在 HAc—NaAc 缓冲溶液中, 由于同离子效应, 抑制 HAc 的电离, 这时 [HAc] 和 [Ac<sup>-</sup>] 浓度都很高, 而 [H<sup>+</sup>] 浓度较小. 在该溶液中, 加入少量强酸, HAc ⇌ H<sup>+</sup> + Ac<sup>-</sup> 平衡左移, 使溶液 [H<sup>+</sup>] 不能显著增大, 而基本保持溶液 pH 值不变. 若加入少量强碱, H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>O, 使 HAc ⇌ H<sup>+</sup> + Ac<sup>-</sup> 平衡右移, 溶液中 [OH<sup>-</sup>] 不能显著增大, 溶液 pH 值基本保持不变.

7 答: 纯水是一种极弱的电解质, 能发生自偶电离:



因之产生了相同浓度的 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup>, 而且它们的浓度极小, 只有  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 当在水中加入少量强碱或强酸时, 其中原有的 OH<sup>-</sup> 或 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 不能抵抗强酸或强碱的作用, 故纯水没有缓冲作用.

8 答: (1) 工业上电镀液常用缓冲溶液来调节它的 pH 值.

(2) 土壤中存在有 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>—HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等复杂的缓冲体系.

9 答: <1>  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{S}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$  ---(1)

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  -----(2)

由于(2)的同离子效应, 使(1)平衡左移, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> 的溶解度变小.

<2>  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  -----(3)



由于反应(3)和(4)的作用,使(1)平衡右移, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ 的溶解度增大。

10 答:不能。因为不同类型的难溶电解质的溶解度和溶度积的关系不同,如 AB

型:  $S = \sqrt{K}$ ,  $A_2B$  型:  $S = \sqrt[3]{\frac{K}{4}}$  等。若  $K(A_2B)$  小于  $K_{sp}(AB)$ , 则往往

$S(A_2B) > S(AB)$ 。

对同类型的难溶电解质而言,可以用  $K$  的大小判断  $S$  的大小,因为它们的换算公式相同。

102BD07 答:(1) 各步的电离是相互联系的,在每一步的电离中,都有共同的离子  $\text{H}^+$  的存在,而产生同离子效应,抑制下一步电离。

(2) 因为离子进一步电离需更大的能量,才能克服电荷的引力,电荷引力越大,电离越困难,因而最后一步电离度最小。

101BD02 答:  $\text{HAc}$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  是弱电解质,其电离度很小,因此灯泡亮度很差。而将两溶液混合后,生成易电离的强电解质,  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , 因此灯泡亮度增强。

四. 计算题

1 解: 当  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始沉淀时,  $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$

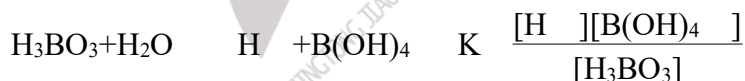
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.001}} = 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中同时存在:  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  平衡  
 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K(\text{AgCl})$  (在同一溶液中  $\text{Ag}^+$  为一个值)

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

答:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始沉淀时,  $[\text{Cl}^-]$  为  $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2 解:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的电离平衡为:



其中  $[\text{B}(\text{OH})_4^-] = [\text{H}^+]$

$$\text{所以: } K = \frac{(7.75 \times 10^{-10})^2}{0.1} = 6.01 \times 10^{-10}$$

3 解:  $\therefore \text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{碱}}}{C_{\text{盐}}}$

$$\therefore 14 - 9 = -\lg 1.8 \times 10^{-9} - \lg \frac{C_{\text{NH}_3}}{1}$$

$$C_{\text{NH}_3} = 0.55 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

设需浓氨水 X 毫升,则  $\frac{X \times 0.904 \times 26\%}{(17 \times 0.5)} = 0.55$

$X = 19.9(\text{ml})$

$W_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{1.0 \times 500}{1000 \times 53.5} = 26.8 (\text{克})$



$[\text{HNO}_2][\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.1 \times 10} = 4.8 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}$

$[\text{NO}_2] = 0.010 - 4.8 \times 10^{-16} \approx 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}$

$K_h = \frac{(4.8 \times 10^{-16})}{0.01} = 2.3 \times 10^{-11}$

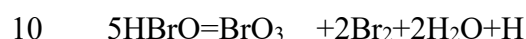
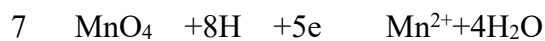
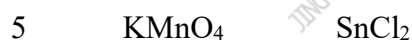
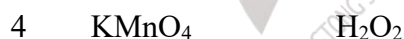
$K_a = \frac{K}{K_h} = \frac{1.08 \times 10^{-14}}{2.3 \times 10^{-11}} = 4.3 \times 10^{-4}$

## 第 8 章 氧化还原补充习题答案

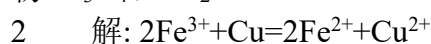
### 一. 选择题

1 C	2 B	3 D	4 B
5 D	6 B	7 C	8 D
9 D	10 C		

### 二. 填空题



### 三. 问答题



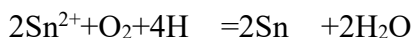
$\therefore \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.770 - 0.337 > 0$



应向右自发进行

∴ 三氯化铁溶液可以溶解铜板.

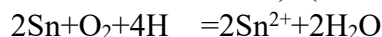
3 答:  $\text{SnCl}_2$  溶液易被空气中的氧气氧化而失去还原性,加入少量锡粒,可保护  $\text{SnCl}_2$  溶液不被氧化.



$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$  反应向右自发进行

加入 Sn 粒,Sn 易被氧化成  $\text{Sn}^{2+}$  而保护了  $\text{Sn}^{2+}$ . 因为

$$(E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}) < (E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}})$$



或答:加入 Sn 粒,溶液中即使有  $\text{Sn}^{4+}$  生成,也必为 Sn 所还原,仍成为  $\text{Sn}^{2+}$  离子,所以 Sn 粒可起到防止  $\text{Sn}^{2+}$  被氧化的作用. 反应式为:

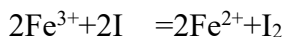


故常在  $\text{SnCl}_2$  溶液中加入少量的锡粒.

4 解: ∴ 电极电势大的电对的氧化型能氧化电极电势小的电对的还原型.

∴  $\text{MnO}_4^-$  可将  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  分别氧化为  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,

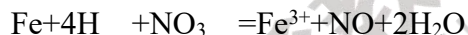
$\text{Cl}_2$ . 故  $\text{KMnO}_4$  不符合上述要求而  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  只能将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ , 故符合要求.



5 解:  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

(盐酸)

∴  $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$

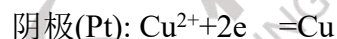


Fe 和盐酸反应生成  $\text{Fe}^{2+}$  后不能被  $\text{H}^+$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,

∴  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 > 0$

Fe 和  $\text{HNO}_3$  反应能生成  $\text{Fe}^{3+}$ , ∴  $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

6 解: 根据已知  $E^\circ$  值可知:



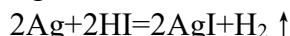
7 因为  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76\text{V}$ ,  $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$ , 可见 Zn 比 Fe 更易被氧化, 管道与锌棒接触被腐蚀的首先是锌而不是铁.

8 答: ∴  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.7996\text{V} > 0$   $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.2223\text{V} > 0$

∴ Ag 不能从稀硫酸或盐酸中置换出氢气.

而  $E^\circ_{\text{AgI}/\text{Ag}} = -0.1519\text{V} < 0$

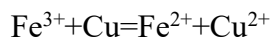
∴ Ag 能从氢碘酸中置换出氢气



9 答: 1.  $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$

$E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 0.334 - (-0.409) > 0$  反应向右, 自发

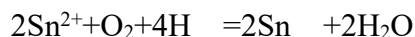
进行.



$E^\circ = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.77 - 0.334 > 0$  反应向右自发进行.

∴ 得结论

2. ∴  $\text{SnCl}_2$  可被空气中的氧气氧化而失去还原性



$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$

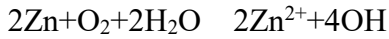
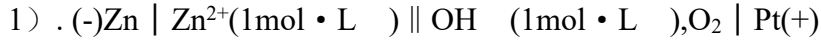
3. 因为硫酸亚铁可被空气中的氧气氧化而变成黄色硫酸铁溶液.



$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

#### 四. 计算题

1 解:



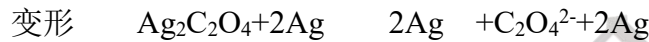
$$E^\circ = 0.40 - (-0.76) = 1.16(\text{V})$$

$$\lg K = n^\circ / 0.0592 = 4 \times 1.16 / 0.0592 = 78.3784$$

$$K = 2.39 \times 10^{78}$$

3) . 在溶液中加入 HCl, E<sub>-</sub> 不变, E<sub>+</sub> 增大, E 增大.

2 解: Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 2Ag<sup>+</sup> + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>



$$\lg K = 2 \times (E^\circ_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}) / 0.0592$$

$$\lg 3.5 \times 10^5 = 2(E^\circ_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag}} - 0.799) / 0.0592$$

$$\text{整理得: } E^\circ_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag}} = 0.4895\text{V}$$

3 解: 2Ag<sup>+</sup> + Zn = 2Ag + Zn<sup>2+</sup>

始 0.1 0.3

平衡 x 0.3 + (0.1 - x) / 2 = 0.35 - x / 2 ≈ 0.35

$$\lg K = 2 \times (0.7996 + 0.76) / 0.0592 = 52.6892$$

$$K = 4.889 \times 10^5$$

$$K = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Ag}^+]^2 = 0.35 / x^2 = 4.889 \times 10^5$$

$$x = 2.7 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4 解:  $\lg K = n^\circ / 0.0592 = 2 \times (0.522 - 0.158) / 0.0592$

$$= 2 \times 0.364 / 0.0592 = 6.1486$$

$$K = 1.41 \times 10^6$$

∵ K > 10<sup>5</sup> ∴ Cu 在水溶液中不能稳定存在.

### 第十章 配合物习题答案

#### 一. 选择题

1 B	2 D	3 C	4 B
5 D	6 B	7 D	8 B
9 A	10 D		

#### 二. 填空题

1 1. B 2. A

2 1.(C) 2.(B)

3 d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> 正八面体

#### 三. 计算题

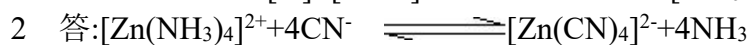
1 解:  $[\text{Fe}(\text{CNS})_3] + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_6]^{3-} + 3\text{CNS}^-$

$$K = \frac{([\text{FeF}_6^{3-}][\text{CNS}^-]^3)}{([\text{Fe}(\text{CNS})_3][\text{F}^-]^6)}$$



$$= \frac{K_{\text{稳}}[\text{FeF}_6^{3-}]}{K_{\text{稳}}[\text{Fe}(\text{CNS})_3]} = \frac{1.0 \times 10^6}{2.0 \times 10} = 5 \times 10^{12}$$

$$\therefore [\text{F}^-] = [\text{CNS}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \therefore [\text{FeF}_6^{3-}] / [\text{Fe}(\text{CNS})_3] = K = 5 \times 10^{12}$$



$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{CN}^-]^4} = \frac{K_{\text{稳}}(\text{Zn}(\text{CN})_4)}{K_{\text{稳}}(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4)^{2+}} = 4.36 \times 10^7$$

设平衡时  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = X$      $[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = Y$

则  $[\text{CN}^-] = 0.1 - 4Y$      $[\text{NH}_3] = 0.1 - 4X$     (2分)

$$\therefore \frac{Y(0.1-4X)^4}{X(0.1-4Y)^4} = 4.36 \times 10^7 \quad (1)$$

由于  $\text{Zn}^{2+}$  几乎全部生成配离子, 故可近似认为:  $X + Y = 0.01$     (2)

解(1),(2)式, 得:  $X = 1.8 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$Y = 0.01$     (mol/l)

∴

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{CN}^-]} = \frac{0.1 - 4X}{0.1 - 4Y} = \frac{0.1}{0.06} = 1.67$$

3 解: 设平衡后  $[\text{Ag}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



初:    0.05        3.0        0

平衡:    x    3.0 - 2(0.05 - x)    0.05 - x

$$\text{则: } K_{\text{稳}} = \frac{0.05 - x}{x(2.9 + 2x)^2} = 1.12 \times 10^7$$

得:  $x = 5.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Ag}^+] = 5.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$      $[\text{NH}_3] = 2.9 + 2x \approx 2.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

## 第十一章 碱金属碱土金属补充习题

### 碱土金属补充习题参考答案

#### 一、选择题

1 D	2 D	3 B	4 C
5 B	6 D	7 B	8 A
9 C	10 D		

#### 二、填空题

1  $\text{Li}^+, \text{Cs}^+$

2 电解熔融盐    单质性质特别活泼

3  $\text{MgO}$      $\text{Mg}_3\text{N}_2$  和 C

4  $\text{Na}_2\text{O}$      $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{O}$

5  $\text{KNO}_3$      $2\text{KNO}_3 + 10\text{K} = 6\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$

6  $\text{H}_2\text{O}$      $\text{CO}_2$

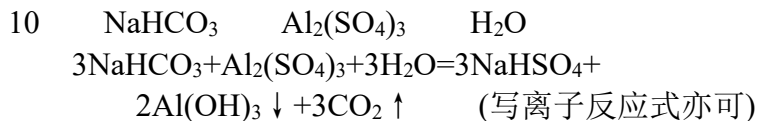
7  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$      $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

8  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$      $\text{Na}_2\text{SO}_4$

9 低,  $\text{Be}^{2+}$  的半径小, 极化力强和 Cl-结合的键共价性强,  $\text{BeCl}_2$  具有共价化合物性

质.

高, BaO 和 LiF 都是离子晶体,主要是离子电荷,BaO 高于 LiF, 故 BaO 晶格能高,熔点高.

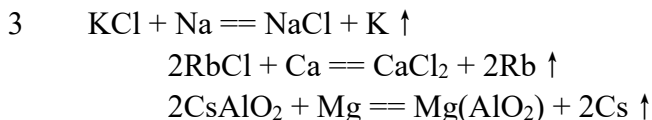


### 三、问答题

1 在气态条件下存在双原子分子

从 Li 到 Cs 随着主量子数 n 的增大,原子半径逐渐增大,M—M 键的键能逐渐减小,所以由 Li<sub>2</sub>→Cs<sub>2</sub> 分子的稳定性逐渐减小.

2 由于每个碱土金属原子中有两个价电子,而每个碱金属原子中只有一个价电子,致使碱土金属的金属键比碱金属的强得多,所以碱土金属比相应周期的碱金属具有较高的熔点和较大的硬度



4 电极电势只能在水溶液条件下才能应用,而 Na 置换 KCl 中的 K 是在高温低压条件下进行的.因为 K 的沸点低于 Na,钾在高温更易挥发,另外钠和钾的同类型化合物的晶格能相比,钠比钾高,即 NaCl 比 KCl 晶格能大,更稳定,所以 Na 能从 KCl 中把 K 置换出来

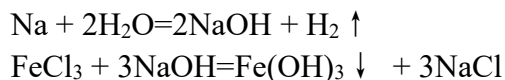
5 碱金属均与水发生反应,反应通式为  $\text{M} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MOH} + \text{H}_2 \uparrow$   
但反应情况各不相同.Li 与水反应较慢;Na 与 H<sub>2</sub>O 猛烈作用;K、Rb、Cs 遇水即燃烧,量较大时会爆炸.

6 因为加入 CaCl<sub>2</sub> 可降低电解质的熔点,防止钠的挥发,减小金属钠的分散性,使钠易于浮在上面.



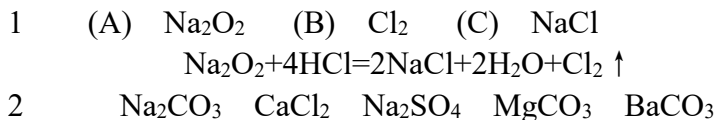
8 1). K 易溶于熔融的 KCl 中,难于分离;  
2). K 蒸气易从熔融的盐中冲出而产生危险;  
3). 在电解槽中 K 易形成 KO<sub>2</sub>,KO<sub>2</sub> 与 K 能发生爆炸性反应.

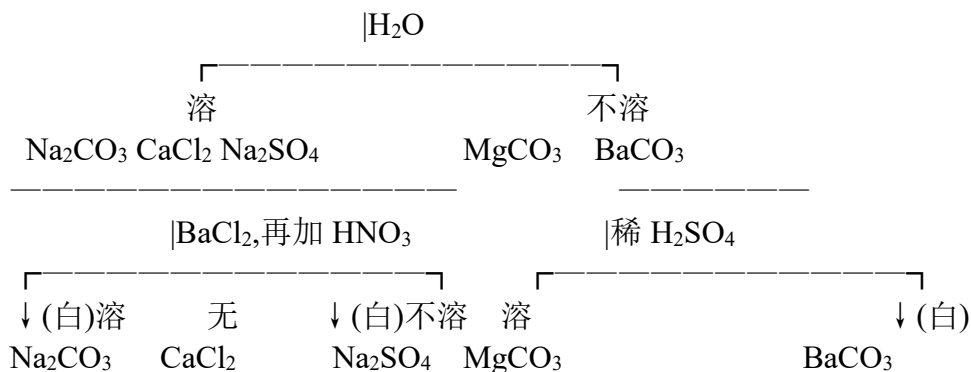
9 会发生剧烈反应,放出气体.钠的小火球漂浮在表面直至全部反应完毕,同时在溶液中有红褐色的絮状沉淀生成.



10 从 E<sup>0</sup>值看,Mg 能置换出水中的氢,但由于金属镁表面形成了一层难溶的 Mg(OH)<sub>2</sub> 薄膜,阻止反应进行,所以镁在冷水中觉察不出作用,加入铵盐后,由于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 水解产生的 H<sup>+</sup>破坏了表面的 Mg(OH)<sub>2</sub>,使之溶去,因此能不断反应放出 H<sub>2</sub>.

### 四、判断推理题





## 第 12 章 硼碳硅补充习题

### 第 12 章 硼碳硅补充习题参考答案

#### 一、选择题

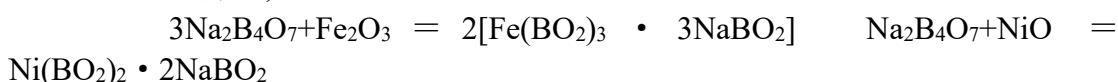
1	D	2	C	3	D	4	B
5	D E	6	C	7	A	8	B
9	A	10	A				

#### 二、填空题

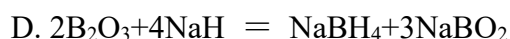
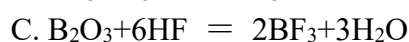
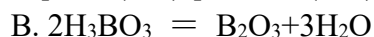
- 1 缺电子                      4
- 2 硼是缺电子原子            B<sub>12</sub>
- 3 硼酸                      硼砂
- 4 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>      Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 和 NaBO<sub>2</sub>
- 5 π, 离域 π
- 6 低, p—p π
- 7 p, 离域 π
- 8 小,大
- 9 sp<sup>3</sup>,正四面体.
- 10 HCl(aq),H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(s)
- 11 强                      不稳定
- 12 硅胶,CoCl<sub>2</sub>.
- 13 半径                      极化

#### 三、问答题

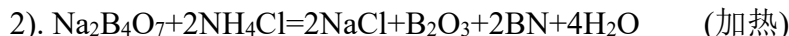
1 固态硼砂在熔化时能溶解某些金属氧化物并与之作用,故在焊接这些金属时常用硼砂作焊药,以清洗金属表面



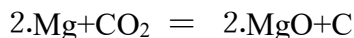
2 A.  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$



1). A      2). A B C      3). A B D



4      在高温下, Mg, Al 可使  $\text{CO}_2$  还原, 如 Mg 与  $\text{CO}_2$  反应为:

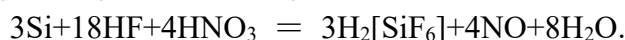


故知在 Mg, Al 燃烧时,  $\text{CO}_2$  的存在能助燃.

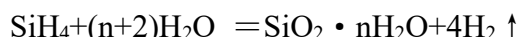
5      答: 由于硅原子具有 3d 空轨道, 可接受 O 原子上的孤电子对, 故 Si 的亲氧能力很强, 从键能看, Si—O 键键能很大, 故硅在自然界中不以游离态存在, 而以氧化物或硅酸盐形式存在.

6      答: 从硅的电势图看, 硅应与酸反应, 但硅在酸中(除 HF 外)会生成不溶性的硅酸, 阻止硅与酸继续反应. 而在强碱溶液中, 则生成可溶性硅酸盐, 故反应可进行.

7      答: 硅在浓  $\text{HNO}_3$  中, 表面被钝化, 不溶解. 在  $\text{HNO}_3$  与 HF 混合溶液中, HF 可消除硅被硝酸氧化时形成的氧化膜而溶解. 总反应为:

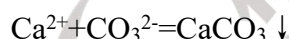


8      答: 当水中有微量碱时,  $\text{SiH}_4$  发生强列水解, 即:



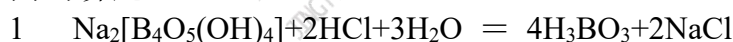
而  $\text{CH}_4$  无此反应. 因为 Si 原子有空 d 轨道, 易于接受  $\text{OH}^-$  形成更稳定的 Si—O 键, 使得水解能进行, 反应中  $\text{OH}^-$  起催化作用. 而  $\text{CH}_4$  中碳原子无空 d 轨道, 不水解.

9      答: 碱金属与碱土金属都是 8 电子构型, 但碱金属  $\text{M}^+$  电荷少, 半径大, 极化作用小, 故碱金属碳酸盐的热稳定性强, 而过渡金属离子电荷多, 半径小, 又是不规则 d 电子构型, 或 18 电子构型, 极化作用大, 故不如 I A, II A 的碳酸盐稳定.



11      答: 不矛盾. 因上述两反应发生的条件不同, 前者是将  $\text{CO}_2$  通入可溶性  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液, 由于  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  比  $\text{H}_2\text{CO}_3$  更弱. 故能生成  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 而后者是高温共熔反应, 在熔融态时.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解而得到更稳定的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

#### 四. 计算题



237.2

73

X

$0.1 \times 20.5 \times 36.5 / 1000$

$X = 0.2378\text{g}$

硼砂纯度  $0.2378 / 0.4000 \times 100\% = 59.4\%$

2      解: 混合后  $[\text{Ba}^{2+}] = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 2.5 \times 10^{-2} > K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$  故有  $\text{BaCO}_3$  沉淀.

### 第十三章 氮族元素补充习题

#### (一) 选择题

#### (三) 氮族元素习题答案

## 一. 选择题

1 C	2 C	3 C	4 C
5 C	6 B	7 B	8 D
9 D	10 C		

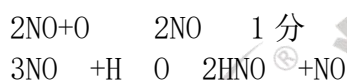
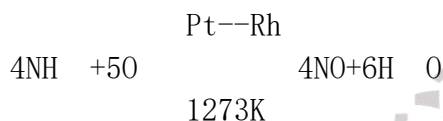
## 二. 填空题

- 1 PO<sub>4</sub> H PO<sub>4</sub> 和 HPO<sub>4</sub>
- 2 砒霜 Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>
- 3 高温 高压 催化剂 高温或放电
- 4 铵盐和碱的反应 向下排空气
- 5 液 氢键
- 6 [Fe(NO)]SO<sub>4</sub> NO
- 7 硝基 氢原子
- 8 浓硝酸 浓盐酸
- 9 4HNO<sub>3</sub> 4NO↑ +O↑ +2H<sub>2</sub>O (光) 分子内的氧化还原
- 10 AgNO<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub>

## 三. 问答题

1. 遇酸不反应, 如金 2. 遇冷浓硝酸钝化. 如铁
3. 遇硝酸反应, 生成硝酸盐和氮的氧化物. 如铜
4. 遇冷. 稀硝酸反应, 生成硝酸盐和氢气, 如镁

2



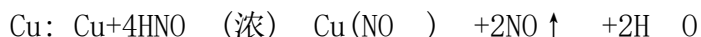
3 于各自的溶液中, 加硫酸酸化后, 加入 KMnO<sub>4</sub> 溶液, KMnO<sub>4</sub> 溶液紫色褪去, 呈无色溶液者为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>



或于各自的溶液中加入用醋酸酸化的 KI 溶液, 生成 I<sub>2</sub> (溶液无色变黄棕) 的为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>



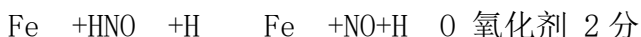
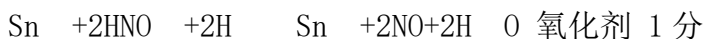
4 Au: 不反应



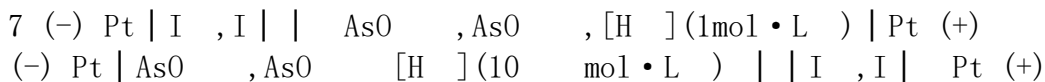
Fe: 发生钝化



5 根据标准电极电势判断 HNO<sub>3</sub> 能与 Fe Sn PbO<sub>2</sub> 反应



6 分别取三种样品少量, 用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液调 pH 近中性, 加入硝酸银溶液, 产生黄色沉淀的为正磷酸; 偏, 焦磷酸均产生白色沉淀. 另取偏, 焦磷酸各少量, 分别加入蛋白溶液, 混浊的为偏磷酸.



8 1. 溶液中便于反应

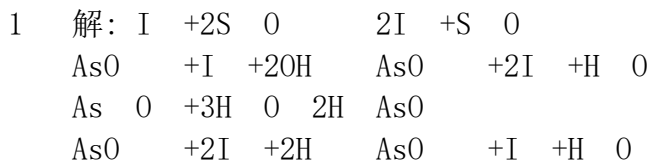
2. 使不稳定的亚硝酸盐定量转化, 产生易分析的 I<sub>2</sub>。此反应需在酸性条件下进行所以加醋酸



3. 使反应完全 4. 滴定 I<sub>2</sub> 的量, 从而间接算出 NO 的含量



#### 四. 计算题



由方程式得样品中 Na HAsO<sub>3</sub> 的百分含量为:

$$10 \times \frac{5.8 \times 0.103 \times (23.0 \times 2 + 1.01 + 74.9 + 16.0 \times 3)}{0.350 \times 100} = 29.0\%$$

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

$$(0.130 \times 20.7 \times 1/2 - 0.103 \times 5.8) \times 10 \times \frac{(74.9 \times 2 + 16.0 \times 5)}{0.350 \times 100} = 49.1\%$$

答: \_\_\_\_\_.

2 解:  $K = n / 0.0592$

$$K = 2 \times (90.538 + 0.67) / 0.0592 = 40.811V$$

$$K = 6.47 \times 10$$

3 解: 设平衡时, NO 和 N<sub>2</sub>O 的平衡分压为 P<sub>NO</sub> 和 P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>, 平衡时 N<sub>2</sub>O 的摩尔分数为 n, 则

$$nD + 1/2(1-n)D = d \quad n = (2d - D) / D$$

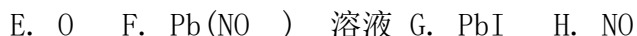


$$K_p = P_{NO} / P_{N_2O} \cdot P_{NO} = (1-n)P$$

$$P_{NO} = Pn$$

$$\text{故: } K_p = 4P(D-d) / D(2d-D)$$

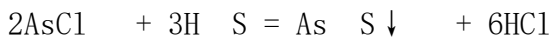
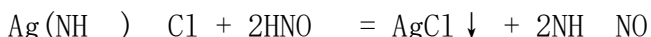
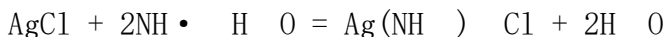
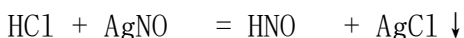
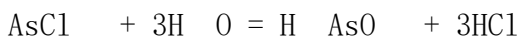
#### 五. 推理判断题

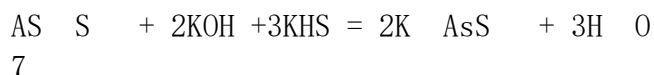


5 答: A. PH<sub>3</sub> B. H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> C. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



6 A: AsCl<sub>3</sub> B: AgCl C: Ag(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl D: As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> E: K<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>





(1)

SO	CO	S	S	O	NO	SO	NO	Cl	PO
----	----	---	---	---	----	----	----	----	----

H

SO ↑	, CO ↑	, H	S ↑	, S ↓	+SO ↓	, NO ↑	无	无	无	无
------	--------	-----	-----	-------	-------	--------	---	---	---	---

(2)

SO	Cl	NO	PO
----	----	----	----

Ba

BaSO ↓	无	无	Ba	(PO ↓)
--------	---	---	----	--------

Ag

AgCl ↓	无
--------	---

(3)

SO	PO
----	----

Ag

Ag	SO ↓	(白)	Ag	PO ↓	(黄)
----	------	-----	----	------	-----

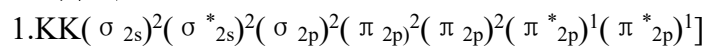
#### (四) 氧族元素补充习题

#### (四) 氧族元素习题答案

##### 一.选择题

1. C	2. A	3. A	4. B	5. A
6. C	7. D	8. B	9. C	10. C,D

##### 二.填空题



2. 过氧链 -1 降到-2

3. 液态的硫酸分子间存在着氢键

4. 两个成单 顺磁

5.  $\sigma$  离域  $\pi$  键(或  $\pi_3^4$ )

6. 成单电子 反磁

7.  $O_3^-$  臭氧化物

8.  $H_2O, H_2SO_4$ ;  $H_2O, O_2$

9.  $CrO_4^{2-}$  黄色

10.  $PbSO_4$  白

(1)形成大  $\pi$  键的原子都在同一平面,(2)每一原子有一互相平行的 P 轨道提供 P 电

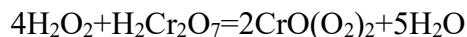


子,(3)P 电子数目小于 P 轨道数目的两倍.

1, 1

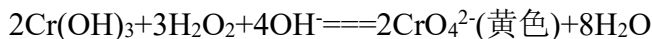
### 三.问答题

1 答:在所取的溶液中加入少量乙醚,并用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化,然后加入  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液,可在乙醚层里发现有蓝色出现,证明有  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



2 加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$   
 $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$  (灰绿色)

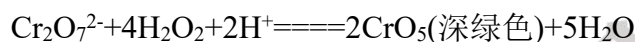
加  $\text{H}_2\text{O}_2$  煮沸:



酸化:

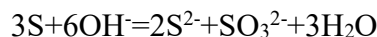


再加  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



3 答:各取少许两两混合,有白色混浊出现为  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  有棕色产生为  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{KI}$ ,若无变化则为  $\text{KI}-\text{H}_2\text{S}$ ,故可鉴别之.

4 答:单质硫在碱性中可以发生歧化反应

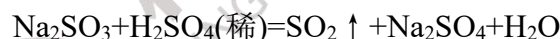


5 答:氧的电负性很大,仅次于氟,因而氧对电子对的吸引能力很强,通常情况下只能形成-2 氧化态的化合物,而硫的电负性较小,与电负性更小的元素化合时可以形成-2 氧化态的化合物,表现为氧化性,在与电负性大的元素化合时可形成正氧化态的化合物,表现为还原性.

6 答:尽量收集,实在收集不起来的少量汞可覆盖上一层单质硫粉,因为硫可与汞作用生成  $\text{HgS}$ ,避免汞的挥发.  $\text{S} + \text{Hg} = \text{HgS}$

7 1.B 2.C 3.D 4.A

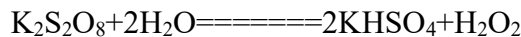
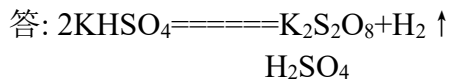
8 答:1. 亚硫酸盐与稀硫酸或盐酸反应



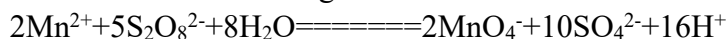
2. 铜与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应:  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

9 答: $\text{Cl}_2$  的漂白作用是  $\text{Cl}_2$  溶于水后产生次氯酸,具有强的氧化性而使有色物质褪色. $\text{SO}_2$  的漂白作用是与一些有机色素结合成无色化合物,这些无色物不稳定,时间长了会分解而出现原来的颜色.

10 电解



11 答:

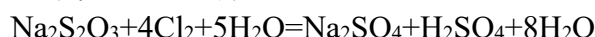


12 答:在酸性溶液中,硫代硫酸钠会生成硫代硫酸,硫代硫酸不稳定立即分解为硫,二氧化硫和水.



而在中性,碱性溶液中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  稳定,所以必须控制在碱性范围.

13 答:硫代硫酸钠能将其残余的  $\text{Cl}_2$  还原成  $\text{Cl}^-$  而清洗掉

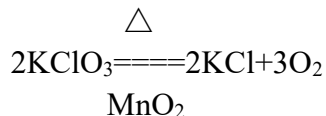




- 14 答:A 为 Na<sub>2</sub>S B 为 H<sub>2</sub>S C.为 S  
 D 为 SO<sub>2</sub> E 为 Ag<sub>2</sub>S

#### 四.计算题

- 1 解:  $P_{N_2}=99.63-2.49=97.14\text{kPa}$



减轻的质量即 O<sub>2</sub> 的质量  $pv=nRT=mRT/M$

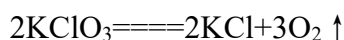
$$M=mRT/pv=0.48 \times 8.314 \times 294/97.14 \times 10^3 \times 377 \times 10^{-6}=32.03\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

氧气分子量  $\approx 32$

- 2 解:

$$pv=nRT \quad n=pv/RT=101.3 \times 10^3 \times 0.79 \times 10^{-3}/8.314 \times 300=0.032\text{mol}$$

反应方程式为:  $\Delta$



$$\therefore W=0.032 \times 2/3 \times 122.6=2.62 \text{ 克}$$

- 3 解: 2O<sub>3</sub> 包 3O<sub>2</sub>

$$\therefore PO_2=35.15+66.15 \times 3/2=134.38\text{kPa}$$

- 4 答:  $\therefore 3\text{O}_2$  包 2O<sub>3</sub>

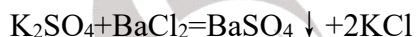
$$\therefore \text{用去 } 15\text{mlO}_2, \text{生成 } 10\text{mlO}_3.$$

#### 五.判断推理题

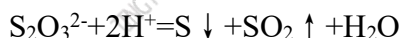
- 1 答: A:Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B:SO<sub>2</sub> C: S D:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> E:BaSO<sub>4</sub>



- 2 答:K<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\text{K}_2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S} \uparrow + 2\text{KCl}$



- 3 答:(1). 在溶液中加入酸(盐酸),若溶液出现乳白色浑浊,且产生有刺激性气味的的气体,证明有 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>存在.

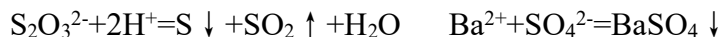


- (2). 在溶液中加入 AgNO<sub>3</sub> 溶液到出现白色沉淀,且沉淀由白色变黄 变棕,变黑,则表示有 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>存在



+2H<sup>+</sup>

- 4 答: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>



#### (五) 卤族元素

##### 卤素补充习题解答

##### 一. 选择题

1 D	2 A C	3 C	4 B
5 B	6 A	7 A	8 D,E

9	A E	10	D
---	-----	----	---

## 二.填空题

1  $\text{CaF}_2, \text{Na}_3\text{AlF}_6$

2 升高,  $\text{X}_2$  为双原子分子,随之增大,色散力增大

3 减小 增大

4  $2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ca}(\text{ClO})_2$

5 智利硝石  $\text{NaIO}_3$

6 电解氧化 无水  $\text{HF}$  和  $\text{KHF}_2$

7 防毒面具,橡皮手套

8 恒沸,溶液的组成和沸点恒定

9 萤石( $\text{CaF}_2$ )和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\Delta$

$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF} \uparrow$

10 37%  $12\text{mol} \cdot \text{L}$

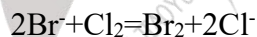
## 三.问答题

1  $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$  原子中有与  $ns$ 、 $np$  能级相近的  $nd$  轨道,只要供给一定的能量,其  $np$  甚至  $ns$  电子就会激发到  $nd$  轨道上去,从而呈现变价,而  $\text{F}$  原子电负性最大,且无  $d$  价电子轨道,故不呈现变价.

101BD05 电子亲和势: $\text{F} < \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ,随原子半径增大,核对外层电子引力减小,电子亲和势趋于减小,但氟反常.因其原子半径特别小,电子云密度特大,对外来电子斥力较大,这种斥力部分抵消了获得一个电子所放出的能量,故其电子亲和势比氯小.

101BD06 由  $\text{F}_2 \rightarrow \text{I}_2$  分子的半径越来越大,变形性也越来越大,色散力随之增强,故其分子间的作用力依次增大.所以在常态下,从  $\text{F}_2$  到  $\text{I}_2$  的物态由气体变为液体再到固体.

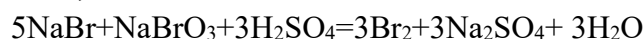
2 1). 将盐卤加热到  $363\text{K}$  后控制  $\text{pH}$  值为  $3.5$ ,通  $\text{Cl}_2$  置换出溴:



2). 用空气将  $\text{Br}_2$  吹出且以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  吸收

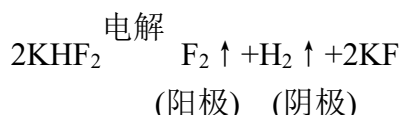


3). 酸化,即得溴:

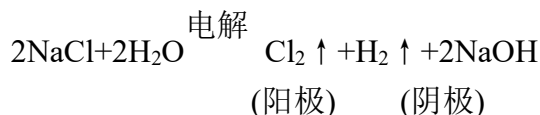


3 为了增加  $\text{I}_2$  的溶解度.因加入  $\text{KI}$  发生如下反应: $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$  因此加入  $\text{KI}$  使  $\text{I}_2$  的溶解度增大,且使  $\text{I}_2$  变得更加稳定,保持其消毒杀菌的性能.

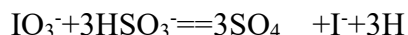
4 制备  $\text{F}_2$  采用:电解氧化法,温度  $373\text{K}$ ,电解熔融的  $\text{KHF}_2$  和无水氢氟酸.



制备  $\text{Cl}_2$  采用电解饱和食盐水溶液:



5 1). 先用适量的  $\text{NaHSO}_3$  将  $\text{NaIO}_3$  还原为  $\text{I}^-$ :



2). 再用所得的酸性  $\text{I}^-$  离子溶液与适量  $\text{IO}_3^-$  溶液作用:



6 卤化氢与空气中水蒸汽相遇时,便形成氢卤酸  $\text{HX}$ ,这一现象表明  $\text{HX}$  对  $\text{H}_2\text{O}$  有很大的亲和能,所形成的酸皆以小雾滴状分散在空气中,如同酸雾.

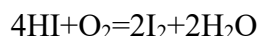
7 卤原子中,由于  $\text{F}$  原子半径特小,电负性特大,所以  $\text{HF}$  分子中的共用电子对强烈的偏向于  $\text{F}$  原子一方,因而  $\text{HF}$  具有强烈极性,也决定了  $\text{HF}$  分子间会产生氢键而缔合,故  $\text{HF}$  与其它  $\text{HX}$  相比有高的熔、沸点,至于  $\text{HF}$  水溶液的酸性比其它氢卤酸都弱,主要是和它具有最大的键能和多分子缔合结构有关。

8 1). 熔沸点反常的高,气化热、水合热(绝对值)特殊的大

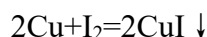
2). 稀酸为弱酸,浓酸为强酸

3). 可与  $\text{SiO}_2$  或硅酸盐反应,腐蚀玻璃

9 因在水溶液中  $\text{I}^-$  很易被空气中的  $\text{O}_2$  所氧化:



而铜能与  $\text{I}_2$  作用生成  $\text{CuI}$  沉淀而除去.

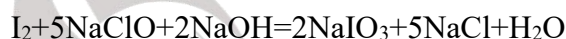
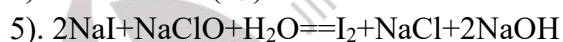
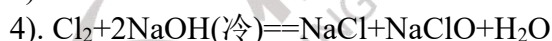
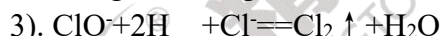
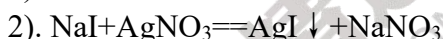
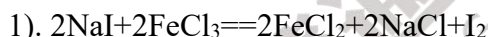


这样不影响  $\text{HI}$  的使用.

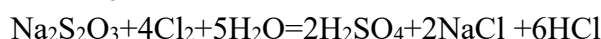
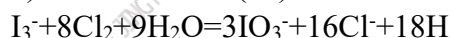
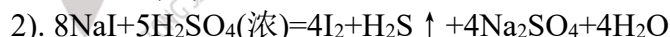
10 由于  $\text{Ag}^+$  是 18 电子外壳的阳离子,其极化力和变形性都很大,而  $\text{I}^-$  的变形性比  $\text{Br}^-$  大,所以  $\text{AgI}$  中相互极化作用比  $\text{AgBr}$  中大,故  $\text{AgI}$  先沉淀出来.

## 五.判断题

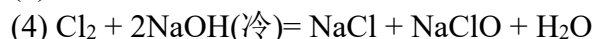
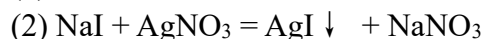
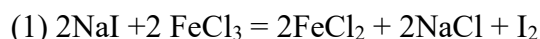
1 A:  $\text{NaI}$  B:  $\text{NaClO}$



2 1). A:  $\text{NaI}$  B:  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓})$  C:  $\text{I}_2$  D:  $\text{NaI}_3$  E:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  F:  $\text{Cl}_2$

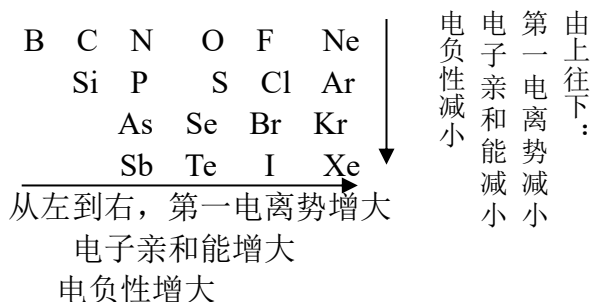


3 A.  $\text{NaI}$  B.  $\text{NaClO}$



### 第 15 章非金属元素小结习题

1、非金属元素在周期系中的性质变化如下：



8、含氧酸的强度与非羟基氧原子数目有关，非羟基氧原子数目越多，酸性越强，

一、鲍林公式：含氧酸  $H_nRO_m$  写成  $RO_{m-n}(OH)_n$  时，

1、多元含氧酸的逐级电离常数之比为  $10^{-5}$ 。

2、 $K_1$  与非羟基氧原子数  $N(N=m-n)$  的关系为：

$$K_1 \approx 10^{5N-7} \quad \text{或} \quad pK_1 \approx 7-5N$$

二、契劳尼斯公式：

强酸  $K_a \geq 1 \quad pK_a \leq 0$

弱酸  $K_a = 10^{-7} \sim 1 \quad pK_a = 0 \sim 7$

很弱酸  $K_a = 10^{-14} \sim 10^{-7} \quad pK_a = 14 \sim 7$

给出各酸的强弱比较如下：

极强酸:  $HMnO_4$

强酸:  $H_2SeO_4, HBrO_3,$

中强酸:  $HIO_3$  (应当为  $H_5IO_6$ ),  $H_3PO_3, HClO_2, HNO_2$

弱酸:  $H_6TeO_6, HClO, H_3AsO_3$

### 第十八章 铝族 锆分族习题

#### 第十八章 铝族、锆分族补充习题答案

一、选择题

101AA01 D	101AA02 B	101AA03 D	101AA06 B
102AA02 D	106AA01 D	106AA02 B	106AA03 A
106AA04 B	106AA05 C	106AA06 A	106BA02 D
106BA03 C	106BA05 B	106BA06 A	106BB08 B D
107AA01 A	107AA02 A	107AA04 D	107AA05 A
107AA06 D	107BB01 B C	107BA01 D	107BA04 D
107BA05 B	107BA07 A	107BA09 D	107BA10 D
109AA05 D	108AA03 B	108AA04 A	108AA05 C
108AA06 C	108BA01 D	108BA03 A	108BB06 D E
108BA10 B	109AA01 B	109AA03 B	101AA01 A
101AA02 B	101AA03 C	107AA01 C	107AA02 B
107AA03 D	107AA04 B	107AA07 D	107BA01 A
107BB03 A C	107BA04 B	107BA06 A	107BA08 C
107BA10 D	107CB12 C D	108AA01 C	108AA02 D
108AA03 A	108AA04 A	108BA01 B	108BA02 C
108BA03 D	108BA04 B	108BA05 B	108BA09 A

108BA10 B	108CA05 C	108CB10 A C	108CB11 D E
109BA02 C	109BA05 C	109BA07 C	210AA01 D
210AA03 A	210BA03 B	210BA04 B	210BA06 D
211BA01 A	211BA04 C	211BA07 A	211BA08 D

## 二、填空题

108BC08  $\text{AlCl}_3$   $\text{AgCl}$

101AC06 (1)  $\text{Pb}$  (2)  $\text{Ge}^{2+}$

107AC05  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$

210AC06 强(或:大) 分解

107AC06  $\text{Na}_2\text{SnS}_3, \text{SnS}_2 \downarrow$

## 三、问答题

211CD06  $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

$2\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$

$\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{SrCO}_3 \downarrow$

211CD08  $2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

$2\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$

$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow$

107BD05  $\text{SnCl}_2$  极易水解,配制  $\text{SnCl}_2$  溶液时,应先将  $\text{SnCl}_2(\text{s})$  溶解在少量浓盐酸中,再加水稀释. 此处由于  $\text{SnCl}_2$  溶液在空气中易被氧化,稀释后应再加入锡粒以防  $\text{SnCl}_2$  被氧化.

107CD08 ①  $E^\ominus = -0.409 - 0.15 < 0$ , 反应不能进行; ②  $E^\ominus = 1.33 - 0.15 > 0$  反应能进行

反应为:  $3\text{Sn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 3\text{Sn}^{4+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

107CD10 取试液各少许,通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体:①没有任何变化的是  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

②有橙红色沉淀的是  $\text{SbCl}_3$ :  $2\text{Sb}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow (\text{橙红}) + 6\text{H}^+$

③有黑色沉淀的是  $\text{SnCl}_2$  和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

将此两种沉淀各取少许,加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  溶液,沉淀溶解的是  $\text{SnCl}_2$

$\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{SnS} \downarrow + 2\text{H}^+$   $\text{SnS} + \text{S}_2^{2-} = \text{SnS}_3^{2-}$

而沉淀不溶解的为  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,故原试液是  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

107CD06

$\text{SnO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Sn} + 2\text{CO}$   $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$   $\text{SnCl}_2 + 4\text{NaOH}(\text{过量}) = 2\text{NaCl} + \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$

$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  在实验室常作还原剂.

108CD03 A. 将硫酸盐转化为微溶碳酸盐  $\text{MSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{饱和溶液}) \xrightarrow{\text{煮沸}} \text{MCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

B. 用  $\text{HNO}_3$  溶解  $\text{MCO}_3$   $\text{MCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{M}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

C. 取少许溶液滴加  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液,若出现黑色沉淀,则证明原样品为  $\text{PbSO}_4$ , 否则为  $\text{BaSO}_4$ .  $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow (\text{黑})$

108AD05  $\text{PbI}_2(\text{黄}), \text{PbCl}_2(\text{白}), \text{PbCrO}_4(\text{黄}), \text{PbS}(\text{黑}), \text{PbSO}_4(\text{白}), \text{PbCO}_3(\text{白})$

108CD06 在一般铅盐中,只有  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  在水中溶解度较大,其他铅盐难溶或溶解度不大或难电离,不能提供足够的  $\text{Pb}^{2+}$  离子的浓度来满足配制  $\text{Pb}^{2+}$  溶液的要求.

108CD07 铅可与盐酸,硫酸,硝酸作用,但是这些反应生成的  $\text{PbCl}_2, \text{PbSO}_4$  都是难

溶盐,而  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  在浓  $\text{HNO}_3$  中也难溶解,它们都能覆盖在容器的表面,阻止反应继续进行.因此,这些反应实际上一旦发生马上就又停止.故铅可用以作耐酸设备.

211CD03 解:  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)/K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 43.75$

即:  $[\text{CO}_3^{2-}] > 43.75[\text{CrO}_4^{2-}]$  时  $\text{BaCrO}_4$  才能转化为  $\text{BaCO}_3$  沉淀.

#### 四、计算题

107BE06 解:  $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{\text{sp}}$

$$[\text{OH}^-] = 1.036 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pOH} = -\lg 1.036 \times 10^{-4} = 3.985 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10.015$$

107CE01  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

$$\lg K = nE^\ominus / 0.0592 = 21.32$$

$$K = 2.09 \times 10^{21}$$

答: 平衡常数很大,反应很完全

107CE07 解: 反应式为:  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta G_r^\ominus = 2\Delta G_f^\ominus(\text{l}) + \Delta G_f^\ominus(\text{s}) - 2\Delta G_f^\ominus(\text{g}) - \Delta G_f^\ominus(\text{s})$$

$$= 44.94 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > 0 \quad \therefore \Delta G_r^\ominus > 0, \text{故反应不能顺}$$

利进行.

107CE09

灼烧  
反应为:  $\text{H}_2\text{SnO}_3 \xrightarrow{\text{灼烧}} \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

故反应中物质的量的关系是:

$$\text{Sn} \sim \sim \text{H}_2\text{SnO}_3 \sim \sim \text{SnO}_2$$

$$118.69 \quad 168.70 \quad 150.69$$

故与 0.1478g  $\text{SnO}_2$  相当的 Sn 质量 =  $(118.69\text{g}/150.69\text{g}) \times 0.1478\text{g} = 0.1164\text{g}$

$$\therefore \text{Sn}\% = (0.1164/0.5482) \times 100\% = 21.23\%$$

答: 此合金中的锡含量为 21.23%.

108CE02  $[\text{Pb}^{2+}] = (0.2 \times 10)/20 = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = (0.1 \times 10)/20 = 0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = (K_b C)^{1/2} = (1.8 \times 10^{-5} \times 0.05)^{1/2} = 9.5 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$Q_i = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 9.0 \times 10^{-8}$$

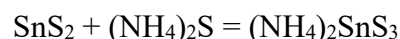
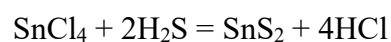
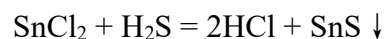
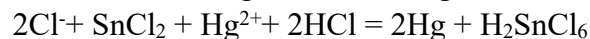
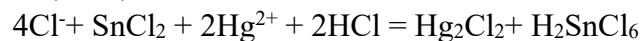
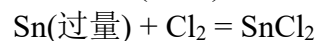
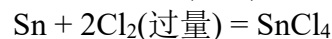
$$\therefore Q_i > K_{\text{sp}}$$

$\therefore$  有  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀生成.

#### 五、判断推理题

107CF11 M: Sn A:  $\text{SnCl}_4$  B:  $\text{SnCl}_2$  C: SnS

D:  $\text{SnS}_2$  E:  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$



107BF02 SnS  $\text{SnS}_3^{2-}$   $\text{SnS}_2$

107CF04 M—Sn, A— $\text{SnCl}_4$ , B— $\text{SnCl}_2$ , C— $\text{SnS}_2$ ,



- D— $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ , E— $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$   
 F—Bi
- 108CF04    A: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$     B:PbO  
               C: $\text{NO}_2$                 D: $\text{N}_2\text{O}_4$   
               E: $\text{O}_2$                         F: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液  
               G: $\text{PbI}_2$
- 108BF06    I (C)    II (E)    III(B)    IV(D)
- 108CF09    A: $\text{PbCl}_2$ , B: $\text{PbS}$ , C: $\text{PbSO}_4$
- 有关反应为:  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2 \downarrow$  (白)  
 $\text{PbCl}_2 + \text{HCl} = \text{HPbCl}_3$   
 $\text{PbCl}_3^- + \text{H}_2\text{S} = \text{PbS} \downarrow$  (黑) +  $2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$   
 $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 \downarrow$  (白) +  $4\text{H}_2\text{O}$

## 第 20 章 铜锌族元素补充习题

### 第 20 章 铜锌族元素补充习题答案

#### 一、选择题

1    D	2    C	3    D	4    D
5    A	6    A	7    D	8    A
9    D	10   B		

#### 二、填空题

- 1    Zn    Al
- 2    NO    无
- 3    AgI     $\text{H}_2$
- 4    不                 $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- 5     $[\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]]$      $\text{H}_2$
- 6    白    无
- 7    灰     $\text{HgNH}_2\text{Cl}$     Hg
- 8    黑    Hg
- 9    白     $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- 10    两性                 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$

#### 三、问答题

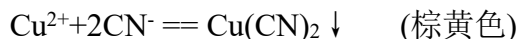
1



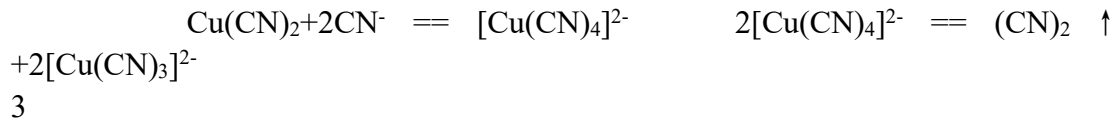
每生成  $1\text{mol AgNO}_3$  需  $2\text{mol}$  浓  $\text{HNO}_3$  需  $1.33\text{mol}$  的稀  $\text{HNO}_3$ , 所以使用稀硝酸能充分利用

2

当  $\text{Cu}^{2+}$  离子的溶液与含有  $\text{CN}^-$  离子的溶液相混合时, 将得到氰化铜的棕黄色沉淀:



$\text{CN}^-$  过量时, 出现紫色, 然后马上褪去. 这是因为  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  在过量  $\text{CN}^-$  离子中, 生成  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  呈现片刻的紫色.  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  在室温下很快失去  $(\text{CN})_2$  而褪色.

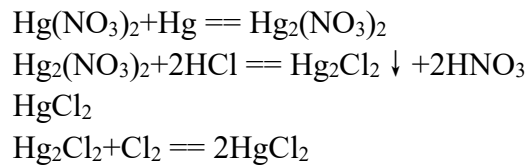


所谓反应物和生成物的稳定性就是反应在该温度下能否向反应物或生成物的方向自发进行.从以上数据,在室温下(298K)反应的 $\Delta G^\ominus = 108\text{kJ/mol}$ 说明此反应不能向生成氧化亚铜的方向进行.也就是常温时氧化铜稳定.在高温下,就要计算 1273k 下的 $\Delta G$ .

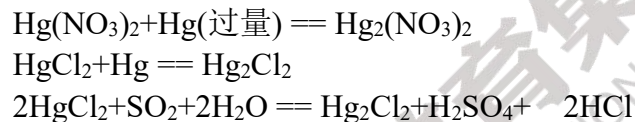
$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus + T \Delta S^\ominus = 143.7 - 1273 \times 0.119 = -7.787\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因在高温下 $\Delta G^\ominus$  为负值,说明高温时此反应自发向右进行,即氧化亚铜稳定

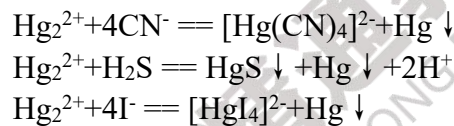
4  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$



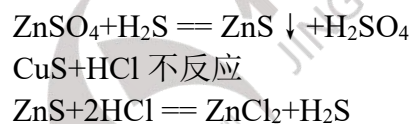
5 在二价汞化合物与汞反应,或二价汞的化合物与二氧化硫反应均可使  $\text{Hg}(\text{II})$  转化为  $\text{Hg}(\text{I})$ ; 如



在  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子中加入沉淀剂和配位剂使  $\text{Hg}^{2+}$  的浓度大大的降低或使亚汞离子歧化,使一价汞变为二价汞



6  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$



7  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  受热分解时水解而挥发出氯化氢,形成碱式盐,因此得不到无水盐



要得到无水盐,必须在氯化氢气流中进行

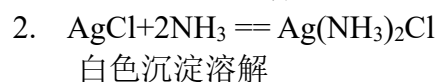
8 因在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  体系中,存在这样的平衡:



由于生成  $\text{NH}_4^+$  使 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的离解得到加强,使溶液中  $\text{Ag}^+$  增加,当 $[\text{Ag}^+]$  足构大时,就可与氯离子结合生成  $\text{AgCl}$  沉淀

9 1.  $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) \rightleftharpoons 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 3\text{S} \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$

黑  $\downarrow$  沉淀消失 溶液变绿 并出现白色混浊 有黄色硫析出无色气体  $\text{NO}$  放出 遇空气后变红棕色

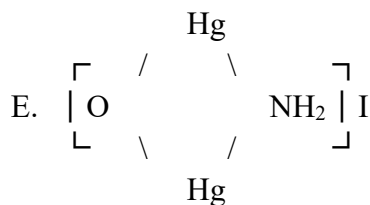




3.  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4$   
 白↓和紫↓
4.  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$   
 黄↓
- 10 A.  $\text{CuSO}_4$     B.  $\text{CuO}$     C.  $\text{BaSO}_4$     D.  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$   
 E.  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$     F.  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$     G.  $\text{CuI} + \text{I}_2$

11 把硝酸银和硝酸铜固体分别加热到  $300^\circ\text{C}$  得到的产物分别为硝酸银和氧化铜将它们用水溶解过滤得到硝酸银溶液和氧化铜固体.硝酸银溶液重结晶得.氧化铜用硝酸溶得硝酸铜溶液,重结晶得

- 105BD09 A.  $\text{KI}$ (或  $\text{NaI}$ )    B.  $\text{HgI}_2$     C.  $\text{HgI}_4^{2-}$   
 D.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (或铵盐,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )



#### 四、计算题

- 1  $\text{AgCN}$  以  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  存在  
 $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$   
 $2.9 \times 10^{-4} \times 2 \times 2.9 \times 10^{-14}$   
 $\text{Ag}^+$ :  $28.72 \times 0.0100 / 1000 = 2.9 \times 10^{-4} \text{mol}$      $\text{NaCN}$  分子量 49  
 原样中含  $\text{NaCN}$ :  $2 \times 2.9 \times 10^{-4} \times 49 = 0.0284 \text{g}$

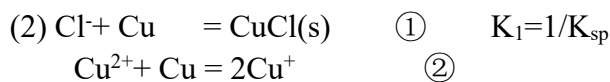
2  $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$  改变条件平衡则发生移动,若有一价汞被氧化为二价汞,加入汞则可和二价汞反应生成一价汞,使平衡向右移动

$$\frac{0.905}{\text{Hg}^{2+}} \frac{0.7986}{\text{Hg}_2^{2+}} \frac{\text{Hg}}{\text{Hg}} = 62.7$$
  
 $\lg K = n[E^{\ominus} - E^{\ominus}]/0.0592$      $K = [\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}] = 62.7$

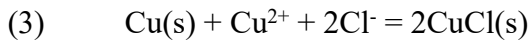
- 3 答:依据  $\frac{0.86}{\text{Cu}^{2+}} \frac{-0.158}{\text{I}^-} \frac{\text{CuI}}{\text{Cu} + \text{I}^-} = 2.65$   
 $E^{\ominus}(\text{右}) < E^{\ominus}(\text{左}), \text{CuI}$  不能歧化,而  
 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 2\text{I}^- = 2\text{CuI}$ ,反歧化反应是可行的,计算  $K$  值为:  
 $\lg K = [1 \times (0.86 - (-0.158))]/0.0592 = 17.1959 \quad \therefore K = 2.65 \times 10^{18} \gg 10^5$

证明反歧化反应  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = \text{CuI} + \text{I}_2$  进行比较完全.

- 4 (1) 歧化反应:  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$      $\varepsilon^{\ominus} = E^{\ominus}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} - E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.356 \text{V} > 0$  能发生歧化



而由  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$      $\lg K' = n \varepsilon^{\ominus} / 0.059$   
 得  $K' = 1.08 \times 10^6$      $K = 1/K'$   
 而  $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = 2\text{CuCl}(\text{s})$      $K = K_1 K_2 = 6.4 \times 10^5$



开始                      0.1      0.20

平衡                      X        2X

解得  $X=7.31 \times 10^3(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$\therefore [\text{Cu}^{2+}]=7.31 \times 10^3 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$        $[\text{Cl}^-]=1.46 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Cu}^+]=K_{\text{sp,CuCl}}/[\text{Cl}^-]=8.22 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

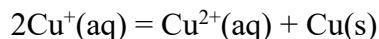
5  $\varepsilon^0 = E^0_{\text{右}} - E^0_{\text{左}} = 0.52 - 0.15 = 0.37\text{V}$

$\Delta G^0, 298\text{K} = -nF \varepsilon^0 = -33700(\text{J})$                       2 分

$\therefore \Delta G^0 = -2.303RT \lg K$

$\therefore \lg K = 6.256$                        $K = 1.806 \times 10^6$                       3 分

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



初                      1                      0

平                      x                      (1-x)/2

解得  $[\text{Cu}^+] = x = 5.3 \times 10^{-4}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$                       3 分

五、判断推理题

1 A.  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  B.  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  C. Cu D.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)$  E.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

2 A.  $\text{SO}_2$  B.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  C.  $\text{BaSO}_4$  D. Hg E.  $\text{HgO}$

3 A.  $\text{CdCl}_2$  B.  $\text{CdS}$  C.  $\text{AgNO}_3$  D. S E.  $\text{AgBr}$

4 A.  $\text{AgCl}$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  B.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  C.  $\text{AgCl}$   
D.  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  和 Hg E.  $\text{HgI}_2$

5 A.  $\text{HgCl}_2$  B.  $\text{AgCl}$  C.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$   
D. Hg E.  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  F.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

6  $\text{Ag}^+$   $\text{Al}^{3+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Zn}^{2+}$

$\text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{AgCl} \downarrow (\text{白})$        $\text{Al}^{3+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Zn}^{2+}$

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$        $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   
 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$        $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

NaOH

$\text{OH}^*(\text{过量})^*$

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$   $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$        $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$        $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

7 (1) 白色沉淀为  $\text{AgCl}$

(2) 各步反应为:  $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KBr} = \text{AgBr} \downarrow + \text{KCl} + 2\text{NH}_3$        $\text{AgBr} + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$

$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$

$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{KI} = \text{AgI} \downarrow + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KNaS}_2\text{O}_3$        $\text{AgI} + 2\text{KCN} =$

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KI}$



### 第 21-22 章 过渡元素补充习题

#### 过渡元素习题答案

##### 选择题

1 C	2 C	3 D	4 B
5 B	6 A	7 D	8 A
9 B	10 D		

##### 填空题

- 分离, Zr 和 Hf
- 重铬酸钾 墨绿
- 熔融  $2Mn+4KOH+3O_2 \xrightarrow{\quad\quad\quad} 2K_2MnO_4+2H_2O$  绿色
- $MnO_4^{2-}$   $Mn^{3+}$  绿色 肉色
- 碱 酸
- $\Delta$   
 $3MnO_2+6KOH+KClO_3 \xrightarrow{\quad\quad\quad} 3K_2MnO_4+KCl+3H_2O$  绿  
 $3MnO_4^{2-}+2CO_2 \xrightarrow{\quad\quad\quad} 2MnO_4^-+MnO_2 \downarrow +2CO_3$
- $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  松软多孔
- $Ni(CO)_4$  零
- $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$   $K_4[Fe(CN)_6]$
- 粉红色 亮绿色
- 褐棕色 黑色
- $\Delta$   
 1.  $FeC_2O_4 \xrightarrow{\quad\quad\quad} FeO+CO \uparrow +O_2 \uparrow$   
 隔绝空气  
 $\Delta$   
 2.  $2FeSO_4 \xrightarrow{\quad\quad\quad} Fe_2O_3 +SO_2 \uparrow +SO_3 \uparrow$
- 足够浓度的酸 一些单质铁如铁钉
- 降碳 去硫磷
- 普鲁士蓝 滕氏蓝
- 蓝  $[Co(SCN)_4]^{2-}$
- 黄色  $Cr_2O_7^{2-}+2Ba^{2+}+H_2O \xrightarrow{\quad\quad\quad} 2H^++2BaCrO_4 \downarrow$
- 黄色  $Cr_2O_7^{2-}+2Pb^{2+}+H_2O \xrightarrow{\quad\quad\quad} 2H^++2PbCrO_4 \downarrow$
- 砖红色  $Cr_2O_7^{2-}+4Ag^++H_2O \xrightarrow{\quad\quad\quad} 2H^++2Ag_2CrO_4 \downarrow$
- $Na_2CrO_4$   $CrO_5$

##### 问答题

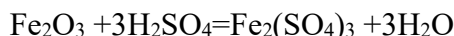
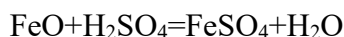
- 说明钒分族的高氧化态的稳定性依钒铌钽顺序而逐渐增强,这符合同一副族中随原子序数的增加,其高氧化态越来越稳定的一般规律

2

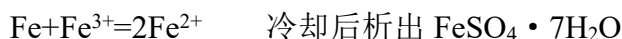
- a.  $\text{Ti} + 6\text{HF} = \text{TiF}_6^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2 \uparrow$
- b.  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- c.  $\text{TiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{TiO}_3 + 4\text{HCl}$
- d.  $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

3

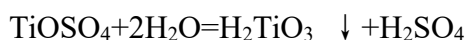
1. 用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理精矿砂



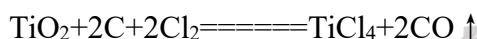
2. 加入铁屑, 使  $\text{Fe}^{3+}$  变成  $\text{Fe}^{2+}$



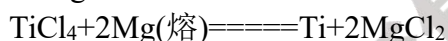
3. 稀释溶液制备  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



4. 制备  $\text{TiCl}_4$



5. 在氩气氛中用 Mg 还原  $\text{TiCl}_4$



4

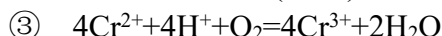
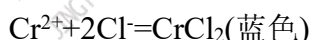
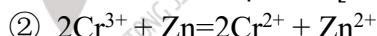
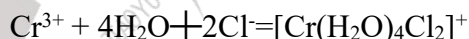
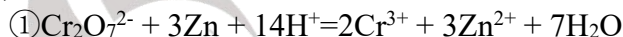


$\text{Cr}(\text{III})$  的配离子  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  为绿色

5

(1) 颜色变化: 橙色——绿色-----蓝色-----绿色  
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$      $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$      $\text{CrCl}_2$      $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$

(2) 反应式如下:



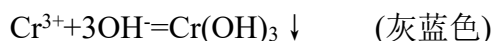
6

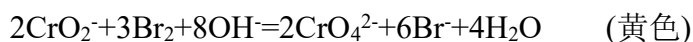
<1> 由于  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  的电荷相等, 半径相近, 所以

(1) 使它们的氢氧化物都显两性; (2) 都容易水解, 并易形成胶状  $\text{M}(\text{OH})^{3+}$  沉淀; (3) 水合离子配位数为 6; (4) 容易形成矾

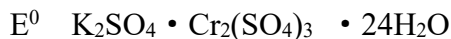
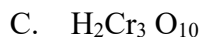
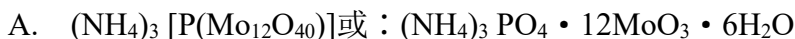
<2> 由于  $\text{Cr}^{3+}$  的 3d 轨道上既有电子可继续参加反应, 又有空轨道可接受电子对, 所以 (1)  $\text{Cr}^{3+}$  能被氧化,  $\text{Al}^{3+}$  不能 (2)  $\text{Cr}^{3+}$  有颜色,  $\text{Al}^{3+}$  无色 (3)  $\text{Cr}^{3+}$  容易生成配合物,  $\text{Al}^{3+}$  较差

105CD04





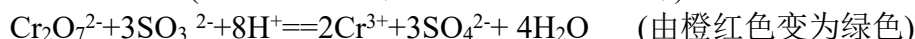
7



8

1. 将  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  (由黄色变为橙红色)

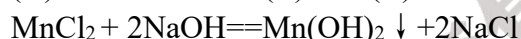
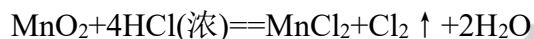
2. 加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液 (用其它还原剂也可 入用  $\text{NaNO}_2$  等)



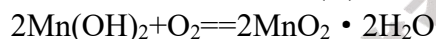
3. 加入  $\text{NaOH}$   $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$  (绿色褪去得到灰蓝色沉淀)

4. 加入  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (沉淀溶解. 得到绿色溶液)

5

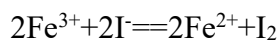


(D)

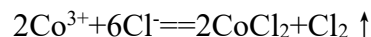


6

因为  $\text{Fe}^{3+}$  其具有氧化性, 可将  $\text{I}^-$  氧化



$\text{Co}^{3+}$  氧化性很强, 可将  $\text{Cl}^-$  氧化



故不能生成  $\text{FeI}_3$  和  $\text{CoCl}_3$

7  $\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$  (粉红色)

$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$  (苹果绿色)

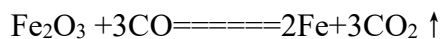
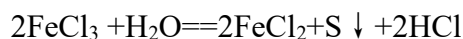
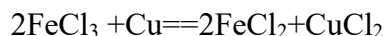
$2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow$  (褐色) +  $\text{Cl}^-$

$2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ni}(\text{OH})_3 \downarrow$  (黑色) +  $\text{Cl}^-$

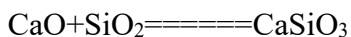
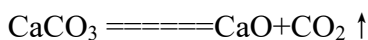
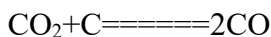
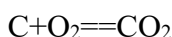
8

因为  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子都有强水解性, 在水溶液中二者水解相互促进, 而生成氢氧化铁沉淀, 而不是碳酸铁沉淀.  $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$

9



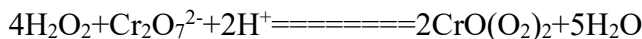
10



(第 1,3,4,5 个方程式的反应条件是 高温)

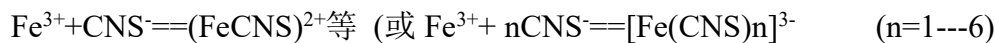
11

乙醚



$\text{CrO}(\text{O}_2)_2$  在乙醚层中有蓝色出现

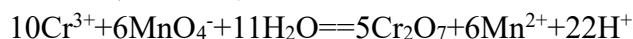
12



由于有反应  $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , 加入铁粉使  $\text{Fe}^{3+}$  破坏了  $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$  等, 因此血红色消失.

13

溶液由紫色变为橙色



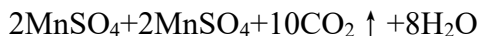
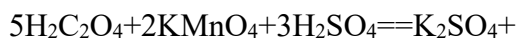
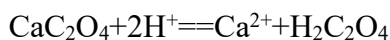
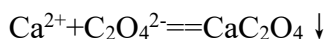
14

溶液由紫色变为橙色,  $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{Bi}^{3+} + 3\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$

计算题

1

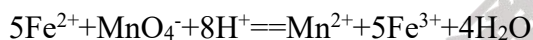
解:



钙含量:  $0.500 \times 1.2 \times 0.001 \times 5/2 \times 40 \times 1000/10 = 6.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

2

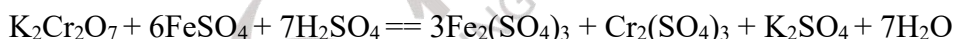
解:



$\text{KMnO}_4$  滴定  $\text{Fe}^{2+}$  的摩尔比为 1:5

因为过剩的  $\text{Fe}^{2+}$  为  $0.05032 \times 5.55 \times 10^{-3} \times 5 = 1.396 \times 10^{-3} \text{mol}$

还原  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  为:  $0.1 \times 20 \times 10^{-3} - 1.396 \times 10^{-3} = 0.604 \times 10^{-3} \text{mol}$



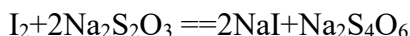
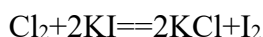
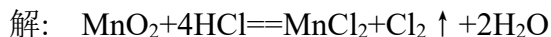
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的摩尔比为 1:6

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的物质的量为  $0.604 \times 10^{-3} / 6 = 0.1007 \times 10^{-3} \text{mol}$

折合铬为  $0.1007 \times 10^{-3} \times 2 \times 52 = 1.04 \times 10^{-2} \text{g}$

钢样中含铬  $1.04 \times 10^{-2} \times 100\% = 1.04\%$

3



故 1mol  $\text{MnO}_2$  相当于 2mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

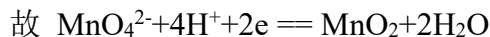
故固体  $\text{MnO}_2$  为  $0.1 \times 20 \times 10^{-3} / 2 \text{mol}$

折合  $0.1 \times 20 \times 10^{-3} / 2 \times 87 = 0.087 \text{g}$

4

解: 只有  $\text{E}^0(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2)$   $\text{E}^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})$  时能稳定存在。

而  $\text{E}^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})$  不受 pH 值影响



即  $2.26 + 0.059/2 \lg[\text{H}^+]^4 = 0.564$

pH=14.4  $[\text{OH}^-] = 2.5 \text{mol/l}$

5

解: 求  $E^0 [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]$

$$E^0 [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}] = E^0 [\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}] + 0.0592 \lg [\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$$

$$= E^0 [\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}] + 0.0592 \lg \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{CN}^-]^6 [\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{CN}^-]^6 [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}]}$$

$$= 1.84 + 0.0592 \lg K_{\text{稳}[\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]} / K_{\text{稳}[\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}]}$$

$$= 1.84 + 0.0592 \lg 10^{19}/10^{64} = -0.82(\text{V})$$

比较相应的  $E^0$  知  $E^0 [\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}]$  最大, 故  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  最容易被还原。

6

解:

$$1. E^0 [\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2] = E^0 [\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}] + 0.0591 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= 0.77 + 0.0591 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 + 0.0591 \lg [4.0 \times 10^{-38} / 8.0 \times 10^{-16}] = -0.55 \text{V}$$

2. 反应  $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

的平衡常数为:  $K = n \varepsilon^0 / 0.059 = 4 \times (0.4 + 0.55) / 0.059 = 64.496$   $K = 2.6 \times 10^{64}$

7

(1) 沉淀  $\text{AgCl}$  时, 需  $[\text{Ag}^+] = 1.56 \times 10^{-10} / 10^{-3} = 1.56 \times 10^{-6}$

沉淀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  时, 需  $[\text{Ag}^+] = (2.0 \times 10^{-12} / 10^{-3})^{1/2} = 4.5 \times 10^{-5}$

因为  $1.56 \times 10^{-6} < 4.5 \times 10^{-5}$  所以  $\text{AgCl}$  先沉淀

(2) 因为  $[\text{Cl}^-]^2 / [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}, \text{AgCl}}^2 / K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1.22 \times 10^{-8}$

当  $[\text{Cl}^-] = (1.22 \times 10^{-8} \times [\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2} = 3.48 \times 10^{-6}$  时,

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  才开始沉淀, 此时已有  $(10^{-3} - 3.48 \times 10^{-6}) / 10^{-3} \times 100\% = 99.7\%$  沉淀, 可以分离

判断推理题

1 三种阴离子为:

$\text{Cl}^-$   $\text{CrO}_4^{2-}$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   $\text{MnO}_4^-$

$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$  (白)

$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$

(砖红色)

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

2

此固体为  $\text{PbCrO}_4$  (黄)

$2\text{PbCrO}_4 + 4\text{HCl} = 2\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (稀)

$\text{PbCl}_2$  不溶于冷水溶于热水

3

<1>  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 14\text{HCl} = 3\text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$

<2>  $\text{CrCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{KCl}$

<3>  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} = \text{KCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

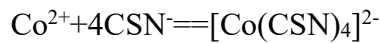
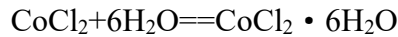
<4>  $2\text{KCrO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

<5>  $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$

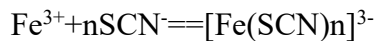
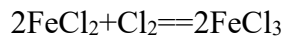
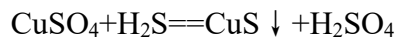
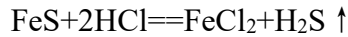
$\text{Cl}_2$  (B)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (A)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (D)  $\text{CrCl}_3$  (C)  $\text{KCrO}_2$  (E)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (F)



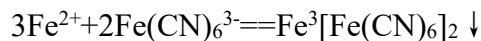
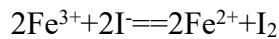
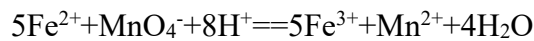
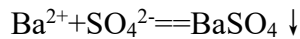
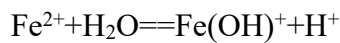
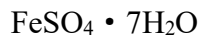
4



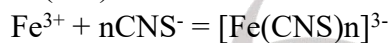
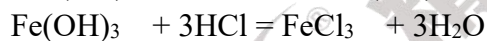
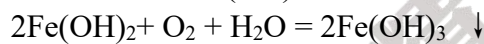
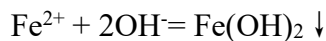
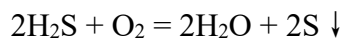
5



6



7



8

混合液中含有:  $\text{KCl}$      $\text{K}_2\text{CrO}_4$      $\text{KMnO}_4$

当加入  $\text{AgNO}_3$ :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$  (白)

$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$  (砖红)

加入稀  $\text{HNO}_3$ :  $\text{AgCl}$  不溶

$2\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}^+ = 4\text{Ag}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (橙红) +  $\text{H}_2\text{O}$

加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化, 再加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

9

加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$  (灰绿)

加  $\text{H}_2\text{O}$      $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-}$  (黄) +  $8\text{H}_2\text{O}$

酸化:  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

再加  $\text{H}_2\text{O}_2$      $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}_5$  (蓝) +  $5\text{H}_2\text{O}$