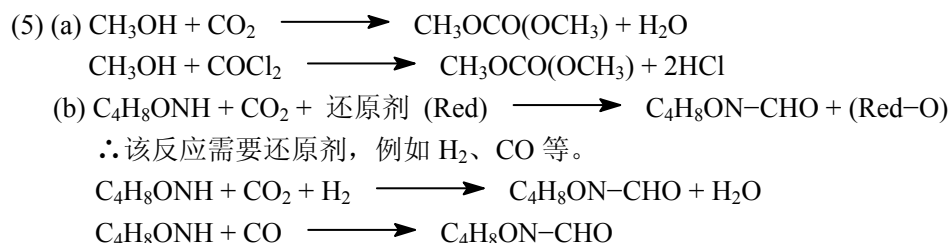
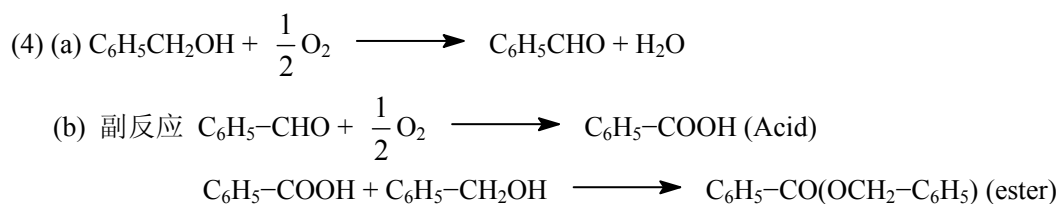


第一章

- | <p>1. 147 °C</p> <p>2. 467 g</p> <p>3. (1) 0.42 mol
(2) $x_{\text{CO}_2} = 42.9\%$
$x_{\text{N}_2} = 12.7\%$
$x_{\text{O}_2} = 44\%$
(3) $p_{\text{CO}_2} = 0.45 \text{ atm}$
$p_{\text{O}_2} = 0.47 \text{ atm}$
(4) 1.5148 g</p> <p>4. 13.7 %</p> <p>5. 35.7 g</p> <p>6. 10.2 g</p> <p>7. (1) $4.9 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
(2) 12 atm
(3) 67 %
(4) 10 atm</p> <p>8. (1) $p_{\text{NO}_2} = 0.55 \text{ atm}$
$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.45 \text{ atm}$
(2) $w\%_{(\text{NO}_2)} = 37.9\%$
$w\%_{(\text{N}_2\text{O}_4)} = 62.1\%$</p> <p>9. 300 mL, 83.3 mL</p> <p>10. $\text{A}_3\text{O}_4 \text{ (g)}$</p> <p>11. (1) 0.75 atm
(2) $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ atm}$
$p_{\text{N}_2} = 0.25 \text{ atm}$
(3) $x\%_{(\text{O}_2)} = 66.7\%$</p> <p>12. 1.137 atm</p> <p>13. $w\%_{(\text{Ar})} = 74.76\%$
$w\%_{(\text{Ne})} = 25.24\%$</p> <p>14. $M = 322.6 \text{ g/mol}$
\therefore 为 Fe_2Cl_6</p> <p>15. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$</p> <p>16. $V\%_{(\text{CO})} = 60\%$
$V\%_{(\text{C}_2\text{H}_6)} = 40\%$</p> | <p>17. (1) 0.02226 mol
(2) 0.02226 mol
(3) 0.50 dm^3
(4) $2.5 \times 10^{-3} \%$</p> <p>18. 第一种 C_2H_4: 50%,
C_2H_2: 50%;
第二种 C_2H_6: 25%,
C_2H_2: 75%。</p> <p>19. 2</p> <p>20. 3</p> <p>21. 29.2%</p> <p>22. 0.021 atm</p> <p>23. 0.982 dm^3, 1.79 g</p> <p>24. 90%</p> <p>25. (1) 444 mmHg
(2) $p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 251 \text{ mmHg}$
$p_{\text{C}_7\text{H}_8} = 193 \text{ mmHg}$</p> <p>26. 128 mmHg</p> <p>27. (1) 1.8 %
(2) 109</p> <p>28. 分子量为 2.70×10^4
聚合度为 167</p> <p>29. 0.02 mol</p> <p>30. 83.5 kPa</p> <p>31. (1) 8.00 dm^3
(2) 18.1 g</p> <p>32. 0.77 atm</p> <p>33. 0.576 atm (110 °C)
0.982 atm (140 °C)
$23.403 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
141.1 °C</p> <p>34. 138</p> <p>35. (1) 0.31 mmHg
(2) 196.5 mmHg</p> <p>36. $V\%_{(\text{N}_2)} = 64.4\%$
$V\%_{(\text{O}_2)} = 35.6\%$</p> <p>37. $1.1 \times 10^8 \text{ mmHg}$</p> <p>38. 6.51 mL</p> <p>39. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$</p> <p>40. 500</p> | <p>41. 341.8</p> <p>42. 109</p> <p>43. $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)_2$</p> <p>44. 0.0024 °C</p> <p>45. 92</p> <p>46. -0.712 °C</p> <p>47. -3.03 °C</p> <p>48. (1) 10.8 mol/1kg 溶剂
(2) 18.1 dm^3
(3) 105.53 °C</p> <p>49. 203</p> <p>50. $5 \text{ }^\circ\text{C(K)}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$</p> <p>51. (1) 100.414 °C
(2) $2.98 \times 10^3 \text{ Pa}$
(3) $2.01 \times 10^3 \text{ kPa}$</p> <p>52. (1) $0.30 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
(2) -0.56 °C</p> <p>53. (1) 69978
(2) 4</p> <p>54. 33363</p> <p>55. 12233</p> <p>56. 8.12 atm</p> <p>57. 0.462 atm</p> <p>58. $\pi_{\text{NaCl}} > \pi_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} > \pi_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$</p> <p>59. $0.0826 \text{ l}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$</p> <p>60. (1) 969 J
(2) 305 K</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">$\rho \text{ (g}\cdot\text{dm}^{-3})$</th> <th style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">P (Pa)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">220</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">71.5×10^5</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">330</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">77.9×10^5</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">440</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">83.5×10^5</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">350 K</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;"></td> </tr> <tr> <th style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">$\rho \text{ (g}\cdot\text{dm}^{-3})$</th> <th style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">P (Pa)</th> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">220</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">95.2×10^5</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">330</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">119.3×10^5</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">440</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">148.8×10^5</td> </tr> </tbody> </table> | $\rho \text{ (g}\cdot\text{dm}^{-3})$ | P (Pa) | 220 | 71.5×10^5 | 330 | 77.9×10^5 | 440 | 83.5×10^5 | 350 K | | $\rho \text{ (g}\cdot\text{dm}^{-3})$ | P (Pa) | 220 | 95.2×10^5 | 330 | 119.3×10^5 | 440 | 148.8×10^5 |
|--|---|---|---------------------------------------|--------|-----|--------------------|-----|--------------------|-----|--------------------|-------|--|---------------------------------------|--------|-----|--------------------|-----|---------------------|-----|---------------------|
| $\rho \text{ (g}\cdot\text{dm}^{-3})$ | P (Pa) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 220 | 71.5×10^5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 330 | 77.9×10^5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 440 | 83.5×10^5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 350 K | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $\rho \text{ (g}\cdot\text{dm}^{-3})$ | P (Pa) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 220 | 95.2×10^5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 330 | 119.3×10^5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 440 | 148.8×10^5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(3) 从上表中可知, 在临近临界温度时, 压力增加 10 bar, 密度增大几乎 2 倍, 所以应在临界点更容易调制流体的密度。



- (6) 第一个理由: CO_2 无毒, 而 CO 和 $COCl_2$ 有毒;
 第二个理由: CO_2 既可以作反应剂又可以作溶剂, 不需要另外加溶剂。
 还有一个原因是可以减少大气中 CO_2 的排放量, 减小温室效应。用 CO_2 作反应物的主要障碍是 CO_2 的反应活性比 CO 或 $COCl_2$ 小得多, 因此必须寻找适合的催化剂。

第二章

1. (1) 363.6 J, (2) 87.0 cal
2. (1) $9 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3$, (2) $-9 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3$,
(3) $9 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3$
3. (1) 146.23 kJ, (2) -511.98 kJ
4. $2.94 \times 10^4 \text{ kJ}$
5. 37.67 kJ
6. 2.5 kJ
7. -41.16 kJ
8. -772 J
9. $\Delta H = 125.4 \text{ J}$, $\Delta U = -481 \text{ J}$
10. $W = Q = 5.61 \text{ kJ}$, $\Delta U = \Delta H = 0$
11. $W = Q = 811 \text{ J}$, $\Delta U = \Delta H = 0$
12. $\Delta H_m = -57.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 $\Delta U_m = -56.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
13. $\Delta H_m = -322.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta U_m = -325.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
14. $\Delta H = -92.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta U = -87.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
15. (1) $\Delta H^\ominus = 41.8 \text{ kJ}$ (2) $\Delta H^\ominus = 83.7 \text{ kJ}$
(3) $\Delta H^\ominus = -20.92 \text{ kJ}$

	ΔH_m^\ominus ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS_m^\ominus ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	ΔG_m^\ominus ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
(1)	290.2	244.1	217.4
(2)	164.3	116.2	129.7
(3)	-77.49	71.81	-98.93

反应(1)的转化温度为 1189 K, 反应(2)的转化温度为 1414 K, 反应(3) $\Delta G < 0$, 但若 O_2 过量, 则发生 $C_4H_6 + 11/2O_2 = 4CO_2 + 3H_2O(g)$, 此反应 $T < 2.35 \times 10^7 \text{ K}$ 时均有 $\Delta G_m^\ominus < 0$, 反应自发进行, 难以控制。 \therefore 反应(1)适合。

17. (1) $-137.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, (2) $-630.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(3) $44.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
18. $1.88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
19. $-454.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
20. $-127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
21. $-811.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
22. (1) $-847.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, (2) $-1423 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(3) $-402.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, (4) $-86.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- (5) $-137.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
23. $-16.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
24. $131.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
25. $8.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $62.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
26. $\Delta H = -1266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$, 放热反应
27. $\Delta_f H_{m, \text{CH}_4(\text{g})}^\ominus = -75.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
28. (1) $\Delta_c H_m = -1781.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(2) $61.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
29. (1) 增加; (2) 减少; (3) 增加;
(4) 减少; (5) 增加; (6) 增加
30. $-30.49 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
31. (1) 前者大。前者可逆变化所需热量大于后者可逆变化所需热量。
(2) 前者大。前者是自发过程 $\Delta S_{\text{总}} > 0$, 后者是可逆过程 $\Delta S_{\text{总}} = 0$ 。
(3) 后者大。升高到同温度时, 不可逆过程的熵变比可逆过程大, 现在不可逆地升高到 80°C , 所以后者的熵变更大。
32. $-44.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
33. $84.37 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
34. (1) $-1.72 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
(2) $2.02 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
(3) $3.0 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
35. (1) $1.22 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
(2) $6.04 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
36. (1) $2.09 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
(2) $-2.09 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
(3) 0
37. (1) 不对, 对于孤立体系, 自发过程是熵增加的过程。
(2) 不对, 在等温、等压, 作膨胀功时, 自发过程是自由能减少的过程。
(3) 不对, ΔH 不是判断反应自发与否的判据。
38. 此反应向右进行。
39. (1) 反应向右进行, (2) 反应向左进行。
40. (1) $\Delta n_{\text{g}} = 1$, $\therefore \Delta S > 0$ 。
(2) $\Delta G > 0$, 此反应不能自发。
(3) $T > 986\text{K}$ 时, 此反应能自发。
41. $-355.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
42. $-118.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
43. $-817.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
44. $-26.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
45. $\Delta G^\ominus = -54.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ominus = -51.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ominus = 10.52 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。
46. $-2880 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
47. $\Delta G^\ominus = 99.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ominus = 149.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ominus = 168.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。
48. $-95.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
49. $T_{(1)} > 907.8\text{K}$, $T_{(2)} > 697\text{K}$
 \therefore (2) 在较低温度下进行。
50. 897.8K
51. 1896K
52. Ag_2O : 468K CuO : 1679K
53. 第一个反应: $\Delta H^\ominus = 2172 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta S^\ominus = 635.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 $\Delta G_{298}^\ominus = 1981 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $T \geq 3419\text{K}$, 很难达到。
第二个反应: $\Delta H^\ominus = 827.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta S^\ominus = 53.86 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 $\Delta G_{298}^\ominus = 810.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $T \geq 15355\text{K}$, 无法达到。
54. (1) $K_c = \frac{[\text{NO}]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}$
(2) $K_c = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}}$
(3) $K_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}$
(4) $K_c = \frac{[\text{ClF}_3]}{[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{F}_2]^{\frac{3}{2}}}$
(5) $K_c = \frac{[\text{NOCl}]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}}$
55. (1) $K_c = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]$
(2) $K_c = [\text{CO}_2]$
(3) $K_c = [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$
(4) $K_c = [\text{Cl}_2]^3$
(5) $K_c = \frac{[\text{CO}_2]^3}{[\text{N}_2]^2}$
56. 1.69×10^6
57. $K_{p(1)} = 41.51$, $K_{p(2)} = 0.1552$
58. 40%

59. 70%
60. 33.3%
61. 57.3%
62. 37.8%
63. 18.5%
64. NO_2 : $5.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 N_2O_4 : $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
65. 5.39 atm
66. 87.8%
67. (1) $n_X=1.8 \text{ mol}$, $n_Y=2.4 \text{ mol}$
 (2) $K_c=0.0772$ $K_p=2.52 \times 10^{-3}$
68. 5.79×10^{-3}
69. $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=0.07 \text{ mol}$, $n_{\text{CO}}=1.07 \text{ mol}$,
 $n_{\text{FeO}}=3.29 \text{ mol}$, $n_{\text{CO}_2}=1.23 \text{ mol}$
70. 0.0243
71. 0.34 mol
72. (1) 1.64×10^{-4} , (2) 13.3 atm, (3) 15%
73. 正反应放热的, \therefore 低温时 K_c 值大, 意味着逆反应是吸热的, \therefore 正反应是放热的。
74. $K_c=1.14$
75. 0.039
76. 24.89 atm
77. (1) 80%, (2) $K_c=147.7$, $K_p=6$
78. (1) $K_p=4.00 \times 10^{-4}$
 (2) $p_{\text{NH}_3}=4.48 \times 10^{-2}$
 $p_{\text{CO}_2}=2.24 \times 10^{-2}$
79. 49.6
80. $x=0.08$ 时, $\alpha=0.45$
 $x=0.20$ 时, $\alpha=0.42$
 $x=0.40$ 时, $\alpha=0.356$
81. 1.82
82. 308 dm^3
83. 0.224
84. 0.75 atm
85. (1) $77.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (2) 18.3%
 (3) $p_{\text{NO}_2}=0.309 \text{ atm}$
 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}=0.691 \text{ atm}$
 (4) 0.138
86. $p_{\text{NH}_3}=0.17 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2\text{S}}=0.62 \text{ atm}$
87. 3.48
88. $3.46 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
89. (1) 0.94
 (2) $K_c=2.1 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$, $K_p=5.1 \text{ atm}^{-1}$
90. (1) 离解度增加。(2) 离解度不变。
 (3) 离解度增加。(4) 离解度降低。
 (5) 离解度降低。
91. (1) 会, 净分解, $\therefore Q_p=20 < K_p$
 (2) 净分解, \therefore 分解反应吸热, 温度升高, 平衡左移。
 (3) 无影响
92. $K_p^\ominus=7.919 \times 10^8$
93. (1) $p_{\text{CO}}=0.983 \text{ atm}$, $p_{\text{CO}_2}=1.69 \times 10^{-2} \text{ atm}$
 (2) 57.2 atm, (3) $-40.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
-
- | 94. | $\Delta G^\ominus \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | K^\ominus |
|-----|---|------------------------|
| (1) | -229.3 | 1.563×10^{40} |
| (2) | -29.25 | 1.346×10^5 |
| (3) | -207.8 | 2.656×10^{36} |
| (4) | -346.83 | 6.264×10^{60} |
-
95. (1) $-20.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 (2) $\Delta G_{721}^\ominus=-23.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G_{623}^\ominus=-21.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
96. 10.10 atm^{-2}
97. $17.149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
98. (1) 图略, (2) $60.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (3)-(4):
- | T
($^\circ\text{C}$) | ΔG^\ominus
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | ΔS^\ominus
$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ |
|-----------------------------|---|--|
| 25 | 4.85 | 185 |
| 35 | 3.02 | 185 |
| 45 | 1.23 | 185 |
-
99. (1) $-155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (2) $-116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (3) 不能, 因为缺少 $\text{BaO}(\text{s}) \rightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g})$ 的热力学数据。
 (4) 不能, 理由同(3)。
100. (1) 不会分解。
 (2) 小于 3575 Pa。

第三章

1. $2A + B \longrightarrow \text{product}$
2. 反应速率是原来的 8 倍
3. 二级反应 $7.50 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
4. 初速率是原来的 27 倍
5. $106.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
6. 0.5966
7. $289.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
8. $53.594 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
9. $24.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10. (1) $3.15 \times 10^4 \text{ s}$ (2) 1.71 g
11. 1.156 倍
12. (1) $1.848 \times 10^3 \text{ s}$ (2) $10.3 \text{ }^\circ\text{C}$
13. 2.5
14. (1) 20.37 kPa (2) 7.39 kPa
(3) 二级反应 $1.41 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
15. 一级反应 0.0232 s^{-1}

16. 均为 $\text{rate} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]$

由于两个反应历程中的决速步骤和快平衡的步骤都相同, 所以这两个反应的速率方程式应该一致。

17. (I) $\text{NO} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} \text{NO}_3$ (slow)
 $\text{NO}_3 + \text{NO} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2\text{NO}_2$ (fast)
- (II) $\text{NO} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{NO}_3$ (fast)
 $\text{NO}_3 + \text{NO} \xrightarrow{k_2} 2\text{NO}_2$ (slow)
- (III) $\text{NO} + \text{NO} \xrightarrow{k_1} \text{N}_2\text{O}_2$ (slow)
 $\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2\text{NO}_2$ (fast)

按机理 (II) 进行。

18. (1) 二级反应
 $k_1'_{(967\text{K})} = 1.678 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $k_1'_{(1030\text{K})} = 9.828 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(2) $232.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 110.8 s

19. (1) $\alpha=1$ $\beta=2$
(2) $k_{(298\text{K})} = 0.01925 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $k_{(308\text{K})} = 0.0385 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(3) $52.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
20. (1) $r_1 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2][\text{NO}_3]$ ①
把 NO_3 和 NO 看作稳态:
 $\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0$
 $= k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1} [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2 [\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_3 [\text{NO}][\text{NO}_3]$ ②
 $\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0$
 $= k_2 [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3 [\text{NO}][\text{NO}_3]$ ③
③代入②得:
 $k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1} [\text{NO}_2][\text{NO}_3] - 2k_2 [\text{NO}_2][\text{NO}_3] = 0$
 $\therefore [\text{NO}_3] = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]}{(2k_2 + k_{-1}) [\text{NO}_2]}$ ④

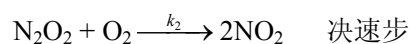
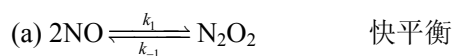
④代入①得:

$$r_1 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

(2) $r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]$

(3) 第一步为快平衡, 第二步为慢步骤的条件下才能实现 $r_1 = r_2$ 。

21. 由 $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ 可知, 活化络合物的原子数应为 N_2O_4 , 若把 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ 看作基元反应, 由于三分子的基元反应极少, 设想可能在平衡过程中生成中间产物, 再由中间产物参加决速反应, 故还可以设想另外两种反应历程:



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{2dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

$$\therefore \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

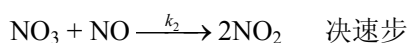
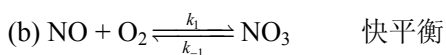
$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2$$

$$r = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2k_2k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

$$= k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

$$\left(k = \frac{2k_2k_1}{k_{-1}}\right)$$



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{2dt} = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

$$\therefore \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_2[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

由快速平衡得

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{O}_2]$$

$$\therefore r = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2k_2k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

$$= k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad \left(k = \frac{2k_2k_1}{k_{-1}}\right)$$

22. (1) ①由稳定近似可知:

$$d[\text{ES}]/dt = 0$$

$$= k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}]$$

$$\therefore [\text{ES}] = k_1[\text{E}][\text{S}]/(k_{-1} + k_2) \quad (1)$$

由物料平衡可知: $[\text{E}] = [\text{E}]_0 - [\text{ES}]$

$[\text{E}]_0$ 为酶的总浓度, 代入(1)式得:

$$[\text{ES}] = k_1([\text{E}]_0 - [\text{ES}])[\text{S}]/(k_{-1} + k_2)$$

$$\text{化简得} [\text{ES}] = [\text{E}]_0[\text{S}]/(K_M + [\text{S}])$$

其中 $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$

$$\therefore d[\text{P}]/dt = k_2[\text{ES}] = k_2[\text{E}]_0[\text{S}]/(K_M + [\text{S}])$$

当 $[\text{S}]$ 很小时, $K_M + [\text{S}] \approx K_M$

$$d[\text{P}]/dt = k_2[\text{E}]_0[\text{S}]/K_M$$

即 $d[\text{P}]/dt \propto [\text{S}]$,

\therefore 为一条直线, 呈线性。

当 $[\text{S}] \gg K_M$ 时, $K_M + [\text{S}] \approx [\text{S}]$

$$d[\text{P}]/dt = k_2[\text{E}]_0$$

即对于高浓度的底物, 初始反应速率趋于常数, 这说明该图与 Michaelis-Menten 机理一致。

② $2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

③ 初始速率为渐近线值的一半

④ 2.0×10^4

(2) $20.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

23. 2720 年

24. $x=2 \quad y=1$

25. $161 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

26. $\alpha=1 \quad \beta=2$

$$k_{(298\text{K})} = 57.8 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{(308\text{K})} = 200 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$E_a = 94.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

27. 2.36×10^9 年

28. $x=1 \quad y=0$

$$k = 9.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

29. (1) $\text{rate} = k[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}^+]^{-1}$

(2) 历程(I)中, $\text{rate} = k_1[\text{NO}_2\text{NH}_2]$,

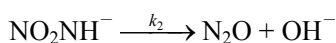
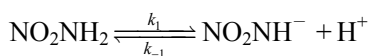
与 $[\text{H}^+]$ 无关, 历程(II)中, $\text{rate} =$

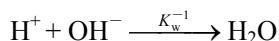
$$k_3 \cdot \frac{k_2}{k_{-2}}[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+], \text{ 对 } [\text{H}^+]$$

仅为一级反应, 故 (I)、(II) 均不符合实验事实。

(3) 由 $\text{rate} = k[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}^+]^{-1}$ 可知,

该反应的活化配合物的组成应为 NO_2NH_2 减去 H , 得 NO_2NH , 可以提出如下的反应历程:





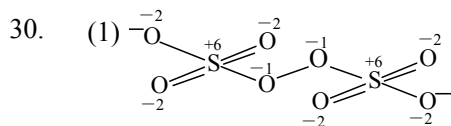
$$\text{则 } \text{rate} = d[\text{N}_2\text{O}]/dt = k_2[\text{NO}_2\text{NH}^-]$$

$$k_1[\text{NO}_2\text{NH}_2] = k_{-1}[\text{NO}_2\text{NH}^-][\text{H}^+]$$

$$\therefore [\text{NO}_2\text{NH}^-] = \frac{k_1[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{k_{-1}[\text{H}^+]}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } d[\text{N}_2\text{O}]/dt &= \frac{k_2 k_1 [\text{NO}_2\text{NH}_2]}{k_{-1} [\text{H}^+]} \\ &= k [\text{NO}_2\text{NH}_2] [\text{H}^+]^{-1} \end{aligned}$$

(其中 $k = k_2 k_1 / k_{-1}$)

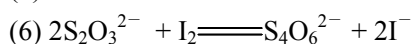


$$(2) \text{rate} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

(3) 二级, 对各反应物都为一级反应。

$$(4) 1.1 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(5) 72 °C



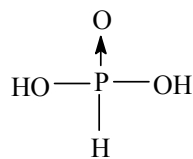
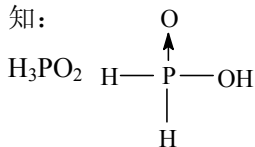
(7) $\text{rate} = k'[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, k' 中包含 I^- 离子的假恒定浓度。

第四章

1. 1.10×10^{-9}
2. 4.08×10^{-5}
3. 1.79×10^{-4}
4. 加水稀释后, OH^- 离子浓度减小。
5. 1.255×10^{-4}
6. (1) 14.4, (2) 3.02, (3) 8.87, (4) 1.53
7. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{HCOOH}] = 8.75 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
8. (1) 2.23, (2) 3.17, (3) 7.997
9. (1) 0.11, (2) $1.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
10. (1) 9.25, (2) 5.28, (3) 1.699
11. (1) 8.27, (2) 5.35, (3) 2, (4) 12
12. 12.58
13. 6.3
14. 1.8×10^{-5}
15. 0.808 g
16. 6.79
17. $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$
 $\text{HB} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}_2\text{O}$

 $\text{A}^- + \text{HB} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{B}^-$
 $\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{HB} + \text{A}^-$
18. $[\text{S}^{2-}] = 2.42 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{H}^+] = 1.82 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
19. 0.556
20. $1.08 \times 10^{-2} \text{ mol}$
21. 1.26 cm^3
22. $2.60 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
23. 有 91.61% 的 CO_2 是以 HCO_3^- 形式流入肺中而排出。
24. 0.321 g, 10.4 cm^3
25. 5.45
26. (1) 0.5, (2) 0.2, (3) 2.0
27. 0.693 g
28. 133 cm^3
29. $0.0900 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
30. $0.295 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
31. 13 dm^3
32. $2.88 \times 10^{-5} \text{ dm}^3$
33. $0.012 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
34. $7.48 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
35. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.096 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.204 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 3.56 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 1.0 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Na}^+] = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
36. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{CO}_3^{2-}] = 4.84 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

- $[\text{HCO}_3^-] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
37. $[\text{B}^+] = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{OH}^-] = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{BOH}] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
38. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{HSO}_4^-] = 3.04 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
39. 575, 0.0182, 2089, 2.00
40. 1.49
41. 从 4.74 变化到 4.71
42. 从 9.223 变化到 9.161
43. 10.8 dm^3
44. 150.6 cm^3
45. 从 1.963 变化到 1.894
46. $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_2^-] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{HNO}_2] = 0.0172 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
47. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{ClO}_2^-] = [\text{HClO}_2] = 0.026 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
48. (1) $[\text{CO}_2] = 0.0017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{HCO}_3^-] = 0.0232 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 (2) $p_{\text{CO}_2} = 5.54 \text{ kPa}$
49. (1) -3, (2) -8, (3) 7,
 (4) 2, (5) <-8, (6) 2
50. (1) 酸 (2) 酸 (3) 碱 (4) 碱 (5) 碱
51. $[\text{H}_3\text{SO}_4^+] = [\text{HSO}_4^-] = 1.67 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
52. $[\text{H}_2\text{Ac}^+] = [\text{Cl}^-] = 5.28 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Ac}^-] = 6.82 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
53. 用 pH 计测定 AgOH 饱和溶液的 pH 值。
54. (1) H_2PO_4^- (2) SO_4^{2-} (3) S^{2-}
 (4) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (5) HAsO_4^{2-}
55. (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (2) H_5IO_6
 (3) $\text{B}(\text{OH})_3$ (4) VO^{2+}
56. Lewis 酸: $\text{AlCl}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{Fe}^{3+}, \text{SbF}_5$
 Lewis 碱: $\text{OH}^-, \text{Br}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NO}^+, \text{NH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{S}$
57. NH_3 的碱性强
58. (1) BF_3 Lewis 酸, F^- Lewis 碱
 (2) S Lewis 酸, SO_3^{2-} Lewis 碱
 (3) AlCl_3 Lewis 酸, Cl^- Lewis 碱
 (4) Co^{2+} Lewis 酸, NH_3 Lewis 碱
59. 由 $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ 的 $m=1, pK_1=10^{-2}$, 可知:



60. H_3SO_4^+ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$ 之间, HSO_4^- 与 $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$ 之间依靠氢键形成了 H_3SO_4^+ 和 HSO_4^- 离子团的通道, 所以这两种离子在 $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$ 中迁移速度快。
61. (1) $2\text{BrF}_3(l) \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$
 (2) $\text{SOCl}_2(l) \rightleftharpoons \text{SOCl}^+ + \text{Cl}^-$
 (3) $\text{N}_2\text{O}_4(l) \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$
 (4) $2\text{SO}_2(l) \rightleftharpoons \text{SO}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$
62. $\text{HCl} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 $2\text{HI} + \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{PbI}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
63. (1) $\text{M} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{M}^{(0)}\text{NH}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
 (2) $\text{M} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{M}^{(0)}\text{Cl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{NH}_3$
 (3) $\text{M}(\text{NH}_2)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{MNH} + \text{NH}_3$
64. $\text{BrF}_5 + \text{AsF}_5 \rightleftharpoons [\text{BrF}_4^+][\text{AsF}_6^-]$
65. (1) $\text{I}_2 + 3\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^{3+}(\text{SO}_3\text{F})_3$
 (2) $3\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}_3^+(\text{SO}_3\text{F})$
 (3) $2\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}_2^+(\text{SO}_3\text{F})$
 (4) 氧化-还原反应
66. (1) $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
 (2) $\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{B}(\text{HSO}_4)_4^- + 2\text{HSO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$
 (3) $7\text{I}_2 + \text{HIO}_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 5\text{I}_3^+ + 8\text{HSO}_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+$
67. (1) $[\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{SbF}_6^-]$
 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SbF}_5 + \text{HF} \rightleftharpoons [\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{SbF}_6^-]$
 (2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{NH}_4^+][\text{HO}_2^-]$
 (3) 上述实验事实说明 H_2O_2 既有酸性, 又有碱性。
68. TiO_2 是酸, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 是碱。
69. $(\text{NO})\text{AlCl}_4 + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl} \rightleftharpoons [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{AlCl} + \text{NOCl}(l)$
70. (1) PCl_4^+ 是酸, ICl_2^- 是碱。
 (2) Li^+ 是酸, NH_2^- 是碱。
 (3) NO^+ 是酸, ClF_4^- 是碱。

第五章

1. (1) $3.8 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(2) $3.58 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(3) $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
2. 2.90×10^{-70}
3. (1) $1.34 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(2) $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(3) $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
4. FeS 能溶于 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的盐酸中, HgS 则不溶。
5. 1.19×10^{-4}
6. $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
7. 4.9×10^{-10}
8. 无 CaSO_4 沉淀产生, 有 BaSO_4 沉淀产生。
9. (1) $3.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(2) 不相等。因为 F^- 离子的存在, 大大减少了 Sr^{2+} 的存在, 增加了 CO_3^{2-} 的存在。
10. 平衡时无 PbBr_2 固体存在。
11. 7.3×10^{-4}
12. 无 ZnS 沉淀, 有 CuS 沉淀。
 $[\text{H}^+] = 0.32 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Cu}^{2+}] = 3.74 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{S}^{2-}] = 1.22 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
13. (1) $52.7 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$
(2) $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
14. (1) 无 CdS 沉淀, (2) 有 CdS 沉淀。
15. (1) $\text{pH} = 1.08$
(2) 有 CaC_2O_4 沉淀, 第一种沉淀后不会有 BaC_2O_4 沉淀。
16. (1) 有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。
(2) 加入 $12.8 \text{ g NH}_4\text{Cl}(s)$ 。
17. (1) $1.84 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(2) $5.8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
18. $[\text{Ag}^+] = 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{MoO}_4^{2-}] = 4.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
19. 111 mL
20. (1) $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(2) 18% (3) $2.16 \times 10^{-3} \text{ mol}$
21. $[\text{Sr}^{2+}] = 8.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Ba}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 8.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
22. (1) AgCl 先沉淀
(2) $[\text{Cl}^-] = 4.03 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(3) $7.15 \times 10^{-4} \text{ g}$
23. 95.6%
24. (1) 3.67 (2) 6.39
25. 无 BaF_2 沉淀产生
26. 无 AgAc 沉淀产生
- 27.
28. $-1.37 < \text{pH} \leq 1.33$
29. 1.06 g
30. $[\text{Br}^-] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{I}^-] = 4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
31. $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
32. 3.0×10^{-10}
33. 1.7 g
34. $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Cl}^-] = 0.017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Br}^-] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Na}^+] = 0.067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{NO}_3^-] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
35. $[\text{Ag}^+] = 0.0053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Cl}^-] = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Ba}^{2+}] = 5.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.0027 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
36. 有 ZnS 和 NiS 沉淀
37. $0.35 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$
38. 无 FeS 沉淀产生
39. $[\text{Ba}^{2+}] = 1.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Sr}^{2+}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
40. $[\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Cl}^-] = 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{I}^-] = 6.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{TI}^+] = 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
41. $[\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
42. $[\text{Ag}^+] = 4.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{NO}_2^-] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
43. (1) $K = 5.88 \times 10^{-3}$ (2) $K = 1.18 \times 10^4$
对于同种类型的难溶电解质, 在某
种离子浓度相近时, K_{sp} 大的沉淀可

- 以转化成 K_{sp} 小的沉淀。
44. 3.53×10^{-9}
 45. $[\text{Na}^+] = 0.129 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{NO}_3^-] = 8.57 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{F}^-] = 4.29 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.15 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Sr}^{2+}] = 4.29 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Ba}^{2+}] = 1.31 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 46. 4590 mg
 47. $[\text{Sr}^{2+}] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 6.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{F}^-] = 8.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 48. 715 体积
 49. 3.1×10^{-18}
 50. (1) $1.06 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - (2) 有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 不会有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀。对于 Al^{3+} , 有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 但要考虑下列反应:

$$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$$
 - (3) Fe^{3+} 、 Al^{3+} 都可以看作 100% 沉淀完全。
 - (4) 1.45 g
 51. (1) $[\text{CaSO}_4] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(2) $1.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
(3) 溶于水中的 CaSO_4 并不完全电离。
 53. $K_{sp} = 1.19 \times 10^{-11}$
这是由于 S^{2-} 离子的水解所致。
 54. 6.3×10^{-23}
 55. (1) $8.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} < [\text{CrO}_4^{2-}] < 8.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (但要注意盐效应)

第六章

1. X_2O 、 XO 、 X_2O_3 、 XO_2 、 X_2O_5 、 X_8O_3
2. -1、+6、+2、+6、-2、+5/2、+4、0
3. +2、+2、+6、0、+7、+4、+7、+1
4. +5、+3、+5、0、-2、+5、+5、+5、-3
5. (1) 2、1、3、2
(2) 4、6、5、6
(3) 3、8、3、3、2、4
(4) 1、1、4、1、1、3、2
(5) 1、2、1、1、1
(6) 1、5、6、2、10
(7) 1、4、1、2、1
(8) 1、6、7、1、3、1、7
(9) 4、3、1
(10) 3、28、4、6、9、28
6. (1) 2、1、1、1、1
(2) 16、1、4、16、11、8
(3) 6、11、6、6、6、11、3
(4) 1、5、3、4
(5) 2、3、1、2、3、5
7. (1) $\text{NO}_2^- + 2\text{Al} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-$
(2) $2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 7\text{CN}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{CNO}^- + 8\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(3) $3\text{HIO} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 2\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
(4) $2\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{NH}_3$
(5) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$
(6) $\text{Zn} + \text{CNS}^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + \text{HCN}$
8. (1) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{Sn}^{2+} + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Sn}^{4+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
(2) $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
(3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
(4) $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{OH}^- \rightleftharpoons$

- $2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$
 (5) $3\text{Fe} + \text{NO}_2^- + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons 3\text{FeO}_2^{2-} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 (6) $2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_2 + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
 (7) $2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 (8) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
 (9) $14\text{ClO}_3^- + 3\text{As}_2\text{S}_3 + 18\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 14\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 9\text{SO}_4^{2-} + 24\text{H}^+$
 (10) $2\text{Ag}_2\text{S} + 8\text{CN}^- + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + 4\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$
9. (1) $\text{FeS} + 4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (2) $7\text{PbO}_2 + 2\text{MnBr}_2 + 14\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 7\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Br}_2 + 2\text{HMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
 (3) $2\text{CrI}_3 + 64\text{KOH} + 27\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KIO}_4 + 54\text{KCl} + 32\text{H}_2\text{O}$
 (4) $13\text{P}_4 + 10\text{P}_2\text{I}_4 + 128\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 10\text{PH}_4\text{I} + 32\text{H}_3\text{PO}_4$
10. (1) $3\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NO}_3^- + 2\text{NO} + 4\text{H}^+$
 (2) $3\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 4\text{NO}_3^- + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (3) $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 (4) $3\text{HO}_2^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + 3\text{OH}^-$
 (5) $\text{BrO}_3^- + 3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{HSO}_4^- + \text{Br}^- + 3\text{H}^+$
 (6) $\text{BrO}_3^- + 3\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons 3\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^-$
 (7) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{ClO}^- + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 3\text{FeO}_4^{2-} + 5\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
 (8) $6\text{XO}_2 + 2\text{Y}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 3\text{X}_2\text{O}_3 + 2\text{YO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$
 (9) $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
 (10) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{SO}_3 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{HSO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$
11. (1) AsH_3 是最强还原剂
 Co^{3+} 是最强氧化剂
- (2) HBrO 和 Co^{3+} 在水中不稳定
 $4\text{HBrO} \rightleftharpoons 2\text{Br}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $4\text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Co}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
- (3) Br_2 不能在 $\text{pH}=0$ 的溶液中发生歧化
 $\because \varphi_{\text{HBrO}/\text{Br}_2}^{\ominus} > \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\ominus}$
- (4) $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\oplus}$ 和 $\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\oplus}$ 与 $[\text{H}^+]$ 无关, 但 pH 过大, Co^{3+} 、 Co^{2+} 会成为氢氧化物。
- (5) $\text{pH}=10$ 时 $\varphi_{\text{HBrO}/\text{Br}_2} = 0.998 \text{ V}$,
 $\varphi_{\text{HBrO}/\text{Br}_2} < \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^{\oplus}$, 所以 Br_2 能发生歧化。
12. (1) 0.315 V
 (2) -0.178 V
13. $\varepsilon^{\ominus} = -0.04 \text{ V}$
 反应向逆方向进行的程度增大。
14. 1.26 V
15. (1) $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Mn}^{2+} \quad 0.71 \text{ V}$
 (2) $0.218 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
16. (1) 7.0×10^3
 (2) 1.67×10^9
 (3) 2.97
17. (1) 0.729 V
 (2) 1.37 V
18. 9.24×10^{34}
19. (1) $\varphi^{\oplus} = +0.367 \text{ V}$
 (2) 4.52×10^{16}
20. (1) 6.08×10^{-7}
 (2) 5.6×10^6
21. $[\text{H}^+] = 1.98 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
22. $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\oplus} = -0.04 \text{ V}$
23. (1) CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}^+$
 Cu_2O 或 CuOH
 $\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}\downarrow + \text{H}^+$
 FeO 或 $\text{Fe}(\text{OH})_2$
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}^+$
 Fe_2O_3 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3$
 (2) $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CuOH} + 2\text{H}^+$
 $\varepsilon > 0$, 反应可以向右进行, \therefore 有

- CuOH 生成。
- (3) 加入缓冲剂, 以控制溶液的 pH, 可以抑制 H₂ 放出, 可以阻止金属离子的水解、沉淀。
- 加入配合剂, 与 Cu²⁺ 形成配离子, 阻止 Cu²⁺ 与 Cu 发生反应。
- 加入还原剂, 抑制 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺。
24. (1) 能发生歧化
 (2) $3\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (3) +1.69 V
25. -0.136 V
26. (1) $\varphi_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}}^\ominus = +1.25 \text{ V}$
 (2) 1.92×10^{-54}
27. 4.81×10^{-12}
28. $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\ominus = -2.35 \text{ V}$
29. 4.97×10^{-51}
30. (1) Fe 是最强还原剂, MnO₄⁻ 是最强氧化剂
 (2) 没有一种离子能把 Fe²⁺ 还原成 Fe
 (3) MnO₄⁻、Ce⁴⁺ 能把 Ag 氧化成 Ag⁺
31. (1) 这两个电极组成原电池, 反应能自发进行。
 (2) $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
 (3) (-) Pt | Cl⁻, Cl₂ || MnO₄⁻, Mn²⁺ | Pt (+)
 (4) 0.228 V
 (5) 2.93×10^{22}
32. (1) 1.0998 V, (2) 0.164V,
 (3) 5.933 V, (4) 0.6444 V,
 (5) 0.461 V, (6) 1.443 V,
 (7) 0.174 V, (8) 1.266 V,
 (9) 0.0296 V, (10) 1.257 V
33. $5.43 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
34. +1.294 V
35. -0.184 V
36. +0.30 V
37. 0.3256 V
38. $[\text{Cu}^+] = 3.75 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $K_{\text{sp}, \text{CuS}} = 1.03 \times 10^{-35}$
39. (1) Br⁻、Hg₂²⁺、Cu、HNO₂ 都能被 Cr₂O₇²⁻ 氧化
 (2) H₂O₂、Br₂ 和 MnO₄⁻ 都能被 HNO₂ 还原
- (3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Br}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{Hg}_2^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{HNO}_2 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{Cu} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Cu}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Br}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$
 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$
40. (1) SnCl₂(aq) 会被空气中 O₂ 氧化; 加入 Sn 粒: $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+}$
 ∴ Sn 粒作用是防止 Sn²⁺ 被氧化。
 (2) 空气中 O₂ 把 SO₃²⁻ 和 Fe²⁺ 氧化成 SO₄²⁻ 和 Fe³⁺。
41. Pt、Ag、Au 属于第一类型金属, Pb、Fe、Zn、Ni 属于第二类型金属。
42. 在 pH=7 时
 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus > \varphi_{\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}}^\ominus = +0.146 \text{ V}$
 在 pH=0 时
 $\varphi_{\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}}^\ominus > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$
 所以会有:
 $\text{As}^{\text{V}} + \text{I}^- \xrightleftharpoons[\text{OH}^-]{\text{H}} \text{As}^{\text{III}} + \text{I}_2$
43. $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$
 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
44. pH<0 时, VO₂⁺ 可以氧化 Au⁺ 到 Au³⁺。
45. $\varphi_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}$ 随 pH 的变化而变化, pH 降低, $\varphi_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}$ 增大, NO₃⁻ 的氧化能力增强。
46. 38 g
47. $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
48. 2.2%
49. MnO₂(w)%=45.3%,
 Mn₂O₃(w)%=54.7%
50. 47.78%
51. $K = 3.125 \times 10^{-4}$, $\varphi^\ominus = -0.0346 \text{ V}$

$$\Delta G^{\ominus} = 20.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

52. 从右向左达到平衡

$$53. \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\ominus} = -2.374 \text{ V}$$

$$54. \varphi_{\text{M}^{3+}/\text{M}}^{\ominus} = -0.238 \text{ V}$$

55. pH=12.13

56. (1) 7510 库仑,

(2) 25 min

$$(3) [\text{OH}^{-}] = 1.21 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.122 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[\text{I}^{-}] = 0.244 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

57. 8.34 dm³

58. 1.229 V, 相同

59. (1) 1.81×10^{-10}

$$(2) \varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}_{10}}^{\ominus} = +0.200 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}_5}^{\ominus} = -0.400 \text{ V}$$

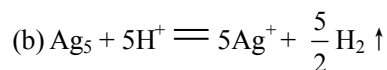
(3) 因为原子化能直接影响 φ^{\ominus} 的大小, 对于 $\text{Ag}_n(\text{s}) \longrightarrow n\text{Ag}(\text{s})$ 而言 n 越小, 即颗粒越小, 需要的原子化能越小, 所以 φ^{\ominus} 越小, 即:

$$\varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}_5}^{\ominus} < \varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}_{10}}^{\ominus} < \varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}(\text{s})}^{\ominus}$$

(4) (a) Ag_{10} 、 Ag_5 都不能溶于 pH=13

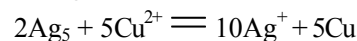
的溶液中, 即无反应发生。

从定量来看, 在 Ag_{10} 中 $[\text{Ag}^{+}] = 4.12 \times 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。对于 Ag_5 而言, $[\text{Ag}^{+}]$ 可达 $5.62 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 由于 $5.62 \times 10^{-7} \times 10^{-1} > 2.0 \times 10^{-8} = K_{\text{sp}, \text{AgOH}}$, \therefore 对于 Ag_5 电极而言, 有少量 AgOH 沉淀, $[\text{Ag}^{+}] = 2 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

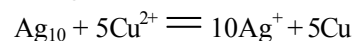


而 Ag_{10} 不与 pH=5 的溶液反应, 定量来看, 对于 Ag_{10} , $[\text{Ag}^{+}] = 4.18 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

(c) 首先 Ag_5 与 Cu^{2+} 反应:



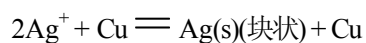
然后 Ag_{10} 与 Cu^{2+} 反应:



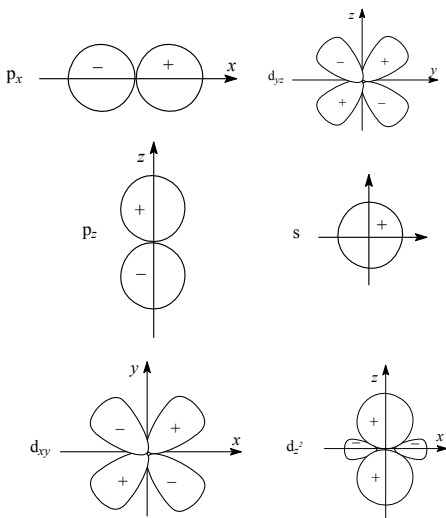
当纳米银溶解后, $[\text{Ag}^{+}]$ 增大, $[\text{Cu}^{2+}]$ 减小,

$$\text{则 } \varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} > \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}},$$

又会发生:



第七章

1. 6.94174
2. 24.30955
3. $1.196 \times 10^{-2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
4. $518.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5. $478.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
6. $10.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
7. 242.5 pm
8. $\lambda = 6.626 \times 10^{-35} \text{ m}$ 或 $\Delta x = 1.054 \times 10^{-29} \text{ m}$
9. 387 pm
11. 解释：假设微观粒子同时能准确测定，即 $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta p \rightarrow 0$ ，由不确定关系式 $\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2\pi$ 得 Δx 、 Δp 不可能同时为两个无穷小量，因为两个无穷小量的乘积应为二阶无穷小量，只有当 Δx (或 Δp) $\rightarrow 0$ 而 Δp (或 Δx) $\rightarrow \infty$ 时，才有可能使 $\Delta x \cdot \Delta p$ 为一个常数，所以说同时准确地测定位置和动量是不可能的。
或者解释为：若想准确测定微观粒子的位置，必须有测量工具，且测量误差会小于测量工具的最小单位。假设用光子来测量电子的位置，则位置的误差 $\Delta x = \pm \lambda$ ，由于光子碰撞电子后才知道电子的确切位置，光子与电子的碰撞必须改变电子的动量，所以电子的动量无法准确测量。 $\therefore \Delta p = h/\lambda = h/\Delta x$, $\therefore \Delta x \cdot \Delta p = h$ 。
13. 122.4 eV
14. A
15. (1) $9.816 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) $2.276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
这说明随着 n 的增大，相邻之间的能级差大大减小。
16. 在氢原子中 $E_{(4s)} > E_{(3d)}$;
在钾原子中 $E_{(4s)} < E_{(3d)}$ 。
17. (1) 对。
(2) 不对。应为：当电子在两能级之间发生跃迁时，两能级间的能量差越大，所发出的光的频率越大，波长越小。
(3) 对。
20. (1) 能量最低原理；(2) Pauli 不相容原理；(3) Hund 规则。
21. 基态：(1)；纯属错误：(3)；
激发态：(2)、(4)、(5)、(6)。
22. $[\text{He}](2s)^2(2p)^2$
 $[\text{He}](2s)^2(2p)^3$
 $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^3$
 $[\text{Ar}](3d)^1(4s)^2$
 $[\text{Ar}](3d)^8(4s)^2$ $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2$
 $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2(4p)^1$
 $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2(4p)^3$
 $[\text{Kr}](4d)^2(5s)^2$
 $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^2(5p)^4$
 $[\text{Xe}](4f)^1(5d)^1(6s)^2$
23. $[\text{Ar}]3d^2$ $[\text{Ar}]3d^3$ $[\text{Ar}]3d^5$ $[\text{Ar}]3d^6$
 $[\text{Ar}]3d^7$ $[\text{Ar}]3d^8$ $[\text{Ar}]3d^9$
24. (1) 违反了 Pauli 不相容原理。
(2) 违反了洪特规则。
(3) 违反了能量最低原理。
25. (1) O^{2-} 、Ne 是等电子体： $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
(2) Be^{3+} 、 He^+ 是等电子体： $(1s)^1$
(3) Cl^- 、Ar 是等电子体：
 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$
26. $[\text{Ar}]4s^13d^5$ $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$
 $[\text{Xe}]6s^14f^{14}5d^{10}$ $[\text{Kr}]4d^{10}$
27. (1) 3；9；(2) 12；(3) $1s^32s^32p^2$ ；
 $1s^32s^32p^93s^2$ ；(4) $3n^2$
28. (2) $|m_l| > l$ 不成立；
(3) $n=l$, $m_s=2$ 不成立；
(4) $m_s=0$ 不成立；
(5) l 不能小于零；
(6) $|m_l| > l$ 不成立。
29. 

30. N、O、Al
 31. 2.2
 32. 6.1
 33. (1) 0.30; (2) 11.25; (3) 19.40; (4) 21.05.
 34. 2.99 或 2.83
 35. 2.748 或 2.304
 36. 1.74
 37. 2.21
 38. I_2 最高的是 Li^+ 。
 39. (1) 半径从小到大: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ar, Br^-
 (2) 电离能从小到大: Na, O, Ne, Na^+
 (3) 电负性增加: Al, H, O, F
 40. B 的核外电子排布: $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
 Be 的核外电子排布: $(1s)^2(2s)^2$
 B 的第二电离势: $\text{B}^+ \rightarrow \text{B}^{2+}$
 $(1s)^2(2s)^2 \rightarrow (1s)^2(2s)^1$
 Be 的第二电离势: $\text{Be}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$
 $(1s)^2(2s)^1 \rightarrow (1s)^2$
 $(2s)^2$ 的结构要 $(2s)^1$ 比稳定,
 $\therefore I_{2(\text{B}^+)} > I_{2(\text{Be}^+)}$ 。同理, 在失一个电子
 时, $(2s)^2$ 的结构要比 $(2s)^2(2p)^1$ 稳定,
 $\therefore I_{1(\text{B})} < I_{1(\text{Be})}$ 。
 41. 第四周期, VA 类; 第五周期, VIA 类;
 第六周期, VIB 类; 第七周期, 镧系。

47. (1):

元素	原子序数	电子层结构(用 s、p、d 表示)	未成对电子数	周期	族数(主副族)	区	外层电子结构	最高氧化数
A	17	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	1	三	VIIA	p	$3s^23p^5$	+7
B	53	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^5$	1	五	VIIA	p	$5s^25p^5$	+7
C	19	$[\text{Ar}]4s^1$	1	四	IA	s	$4s^1$	+1
D	30	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	0	四	IIB	ds	$4s^2$	+2

(2): C、D 是金属元素, C 的金属性强于 D; A、B 是非金属元素, A 的非金属性强于 B。

48. A: p 区, np^6 ; B: s 区, ns^2 ; C: d 区, $(n-1)d^3ns^2$; D: f 区, $(n-2)f^9ns^2$;
 49. (a) Fe; (b) Cl^- ; (c) Rb; (d) C; (e) Ne; (f) Na; (g) La; (h) Au; (i) Ba。
 50. (1) 同一周期从左到右排布着金属元素到非金属元素, 即金属元素原子序数小, 非金属元素的原子序数大, 随原子序数增加, 同层上的电子数增加, 核电荷增加, 核对外层电子的吸引力增加, 原子半径变小, 所以同周期的金属半径大于非金属半径。

元素	原子序数	周期	族
Ra (镭)	88	七	IIA
	112	七	IIB
I (碘)	53	五	VIIA
Ar (氩)	18	三	0
Fe (铁)	26	四	VIII B
Cu (铜)	29	四	IB
W (钨)	74	六	VIB
Ce (铈)	58	六	镧系

43. (1) 298;
 (2) $[\text{Rn}](7s)^2(5f)^{14}(6d)^{10}(7p)^2$;
 (3) Pb。

元素	原子序数	电子排布
Kr	36	$[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2(4p)^6$
Br	35	$[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2(4p)^5$
Co	27	$[\text{Ar}](3d)^7(4s)^2$
Rb	37	$[\text{Kr}](5s)^1$
As	33	$[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2(4p)^3$
Nd	60	$[\text{Xe}](6s)^2(4f)^4$

45. (1) 50; (2) 121; (3) 第七周期, VIA。

46. A: IA;
 B: IIB;
 C: VA;
 D: 镧系或镧系;
 E: IIIA;
 F: VIA。

- (2) H 原子是处于第一周期，第一周期的稀有气体电子构型为 $1s^2$ ，而氢原子的基态电子构型为 $1s^1$ ，它可以和 Li 原子那样，失去一个电子成为 H^+ ，也可以象 F 原子那样，得到一个电子成为 H^- ，所以 H 表现出和 Li 与 F 相似的性质；
- (3) 由于从 Ca 到 Ga 中间隔着十种元素，而从 Mg 到 Al 是相邻的两个元素，虽然主族元素两相邻元素原子半径下降 10 pm，过渡元素两相邻元素原子半径下降 5 pm，而隔十种元素就相差 50 pm 之多，因此从 Ca 到 Ga 原子半径的减小程度要比从 Mg 到 Al 的大。

51. (1) 2, 6, 12; (2) 5, 11, 19。

52.	价电子	屏蔽常数 σ	有效核电荷 Z^*
Ca	$4s^2$	17.15	2.85
Mn	$3d^5 4s^2$	4s: 21.40; 3d: 19.40	4s: 3.60; 3d: 5.60
Br	$4s^2 4p^5$	27.40	7.60

53. (1) Li; (2) F; (3) F; (4) F。

54. (1) Cl; (2) Cl; (3) O; (4) S。

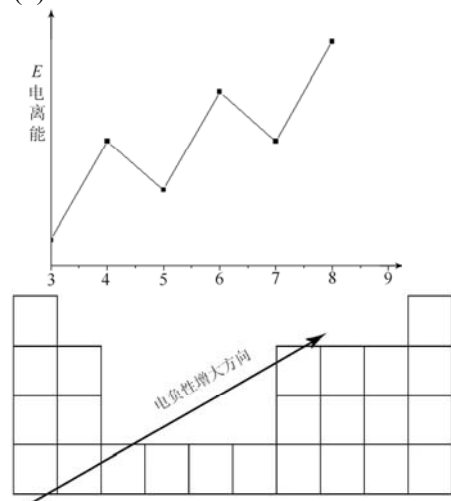
55. (1)

1											2
$1s^1$											$1s^2$
3	4							5	6	7	8
$2s^1$	$2s^2$							$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$
9	10							11	12	13	14
$3s^1$	$3s^2$							$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
$4s^1$	$4s^2$	$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^2 3d^4$	$4s^2 3d^4 4p^1$	$4s^2 3d^4 4p^2$	$4s^2 3d^4 4p^3$	$4s^2 3d^4 4p^4$		

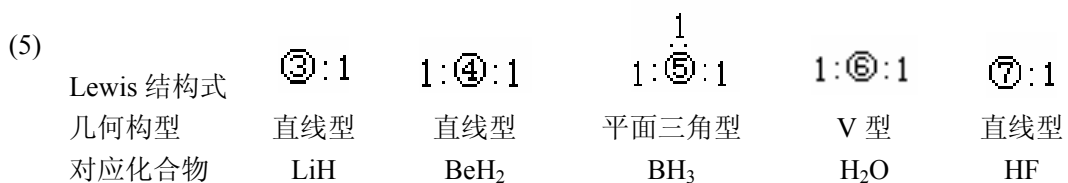
(2)

1											2
H											He
3	4					5	6	7	8		
Li	Be					B/C	N/O	F	Ne		
9	10					11	12	13	14		
Na	Mg					Al/Si	P/S	Cl	Ar		
气											气
固	固					固	气	气	气		
固	固					固	固	气	气		

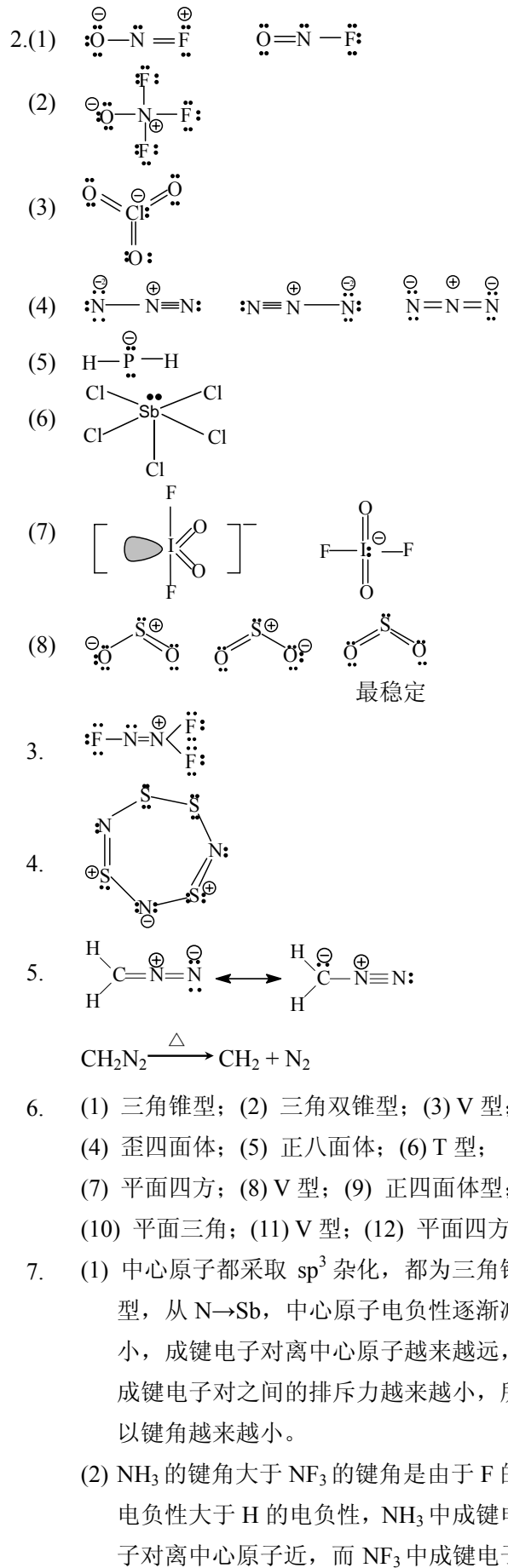
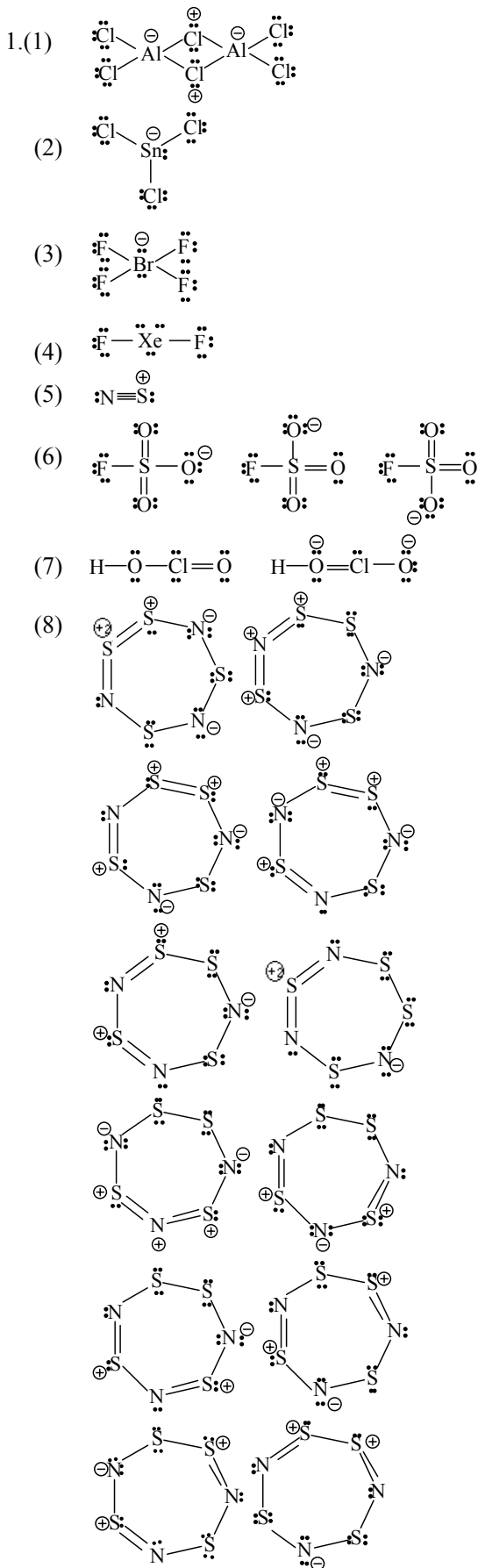
(3)



(4) “平面世界”的 6 电子和 10 电子规则，分别相当于三维空间的 8 电子和 18 电子规则。



第八章

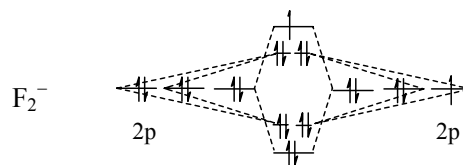
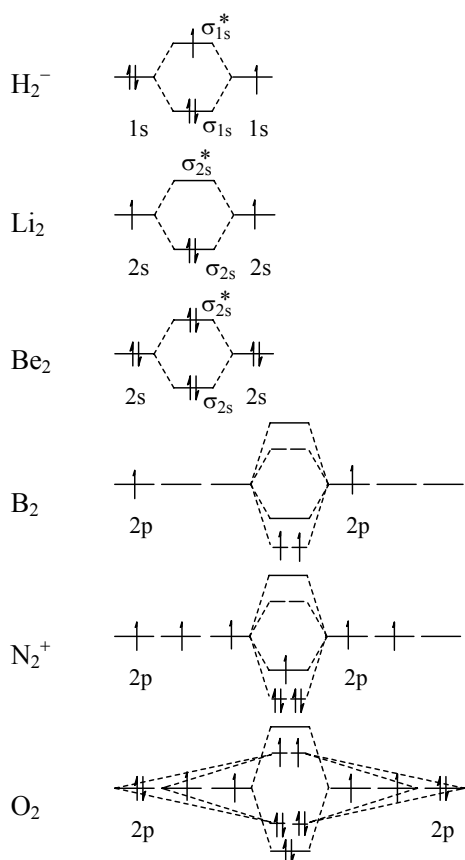


对离中心原子远，所以前者成键电子对之间的排斥力大，键角大，而后者成键电子对之间的排斥力小，键角小。

PH₃的键角小于PF₃的键角，是由于P原子存在3d空轨道，F原子上的孤电子对可以占有P原子的3d空轨道，使得中心原子电子密度增大，成键电子对离中心原子反而更近，排斥力更大，所以PF₃的键角大于PH₃。

物种	杂化方式	几何构型
(1) AsF ₄ ⁻	sp ³ d	歪四面体
(2) XeOF ₃ ⁺	sp ³ d	歪四面体
(3) SF ₅ ⁺	sp ³ d	三角双锥
(4) Cl ₂ CO	sp ²	平面三角型
(5) HO ₂ ⁻	sp ³	V型
(6) HNO ₃	sp ²	平面三角型
(7) I ₃ ⁺	sp ³	V型
(8) I ₃ ⁻	sp ³ d	直线型

9.(1)



(2) N₂⁺最稳定，Be₂不存在。
(3) B₂、N₂⁺、H₂⁻、O₂、F₂⁻有顺磁性。

10. N₂分子。
11. (1) CN⁺的键级为 2；CN⁻的键级为 3；
(2) CO；(3) B₂、NO⁻和 C₂⁺有顺磁性。

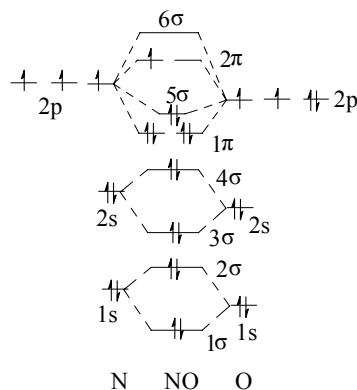
12. 5 个原子全部共平面。
13. (1) CH₂=CH—CH=CH₂
所有 C 原子都采取 sp² 杂化
(2) CH₃—CH=C=CH₂
sp³ sp² sp sp²
(3) CH≡C—CH=CH₂
sp sp sp² sp²
(4) CH₃COCH=CHCH₃
sp³ sp² sp² sp² sp³

14. (1) KO₂、Na₂O₂、O₂⁺PtF₆⁻；
(2) O₂²⁻反磁性；
(3)

型体	原子间距离	键能	键级
O ₂	121 pm	490kJ·mol ⁻¹	2
O ₂ ⁺	112 pm	625kJ·mol ⁻¹	5/2
O ₂ ⁻	132 pm	未给出(394kJ·mol ⁻¹)	3/2
O ₂ ²⁻	149 pm	200kJ·mol ⁻¹	1

15. 丁二烯: Π₄⁴, 苯: Π₆⁶, 丙烯基: Π₃³, N₂O₄: Π₆⁸,
NO₃⁻: Π₄⁶, SO₃: Π₄⁶, CO₂: 2 个 Π₃⁴。

16.



NO:
(1σ)²(2σ)²(3σ)²(4σ)²(1π)⁴(5σ)²(2π)¹
NO⁺:
(1σ)²(2σ)²(3σ)²(4σ)²(1π)⁴(5σ)²
NO⁻:
(1σ)²(2σ)²(3σ)²(4σ)²(1π)⁴(5σ)²(2π)²
键级: NO 5/2、NO⁺ 3、NO⁻ 2
稳定性: NO⁺ > NO > NO⁻

分子或离子	N—O 键级	N—O 键长 (pm)
NO ⁺	3	106.2
NO	2.5	115.4
N ₂ O	1.5	118.8
NO ₃ ⁻	4/3	125.6
NH ₃ OH ⁺	1	142.0

18. Al³⁺ [Ne] 8 电子构型
 Fe³⁺ [Ar]3d⁵ 9~17 电子构型
 Pb²⁺ [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s² 18+2 电子构型
 Zn²⁺ [Ar]3d¹⁰ 18 电子构型
 Cr³⁺ [Ar]3d³ 9~17 电子构型
 Ca²⁺ [Ar] 8 电子构型
 Br⁻ [Kr] 8 电子构型
 Tl⁺ [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s² 18+2 电子构型

19. 193 pm

20. (1) 174 pm; (2) 54 pm。

21. $3.965 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.965 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

22. $6.63 \times 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} = 663 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

23. 228 pm

24. $1.74 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

25. $E_{(\text{F})} = -332.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{(\text{Cl})} = -348.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

26. $p_{\text{NH}_3} = \Delta_f H_{\text{m}, \text{NH}_4\text{Cl}}^{\ominus} - \Delta_f H_{\text{m}, \text{NH}_3}^{\ominus} - \frac{1}{2} D_{\text{H}_2} - I_{\text{H}} - \frac{1}{2} D_{\text{Cl}_2} - A_{\text{Cl}} + U (A < 0, U > 0)$

27. $-787.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

28. $-5964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

29. $-6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

30. $-96.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

31. $-35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

32. $-749 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

33. (1) $1533 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) $-243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (3) $-876 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

34. $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Na(g)的 mol 百分数=53%。

35. $273.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

36. $280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

37. $415.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

38. $589.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

39. $328.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

40. 从 NaCl、KCl、RbCl、CsCl 来看, 阴离

子相同, 随着阳离子半径增大, 熔点降低, ∴晶格能降低; 从 NaF、NaCl、NaBr、NaI 来看, 阳离子相同, 随着阴离子半径增大, 熔点降低, ∴晶格能降低; ∴ $U \propto 1/r$ 。

从 CaO 熔点远远高于 KCl 的熔点来看, $r_{\text{Ca}^{2+}} < r_{\text{K}^+}$, Ca^{2+} 的电荷 > K^+ 的电荷; 同样, $r_{\text{O}^{2-}} < r_{\text{Cl}^-}$, O^{2-} 的电荷 > Cl^- 的电荷; ∴ $U \propto$ 离子电荷 ($\pm Ze$)。

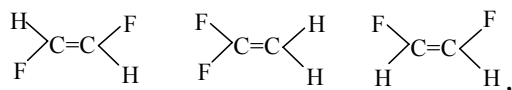
41. SiC > MgO > MgS > NaCl > KCl

42. (1) Na⁺ 是 8 电子构型, Ag⁺ 是 18 电子构型, Cl⁻ 离子对 Na⁺ 的附加极化作用小于对 Ag⁺ 的附加极化作用, ∴AgCl 难溶。

(2) 从 Be²⁺ → Ba²⁺ 离子半径增大, 对 CO₃²⁻ 的反极化作用变小, 所以 CO₃²⁻ 的稳定性增加。

(3) LiF 难溶于水。由于离子半径相近, LiF 的晶格能较大。

43. (1) Ag⁺, (2) Be²⁺, (3) Li⁺, (4) Ti^{IV}, (5) Cu²⁺


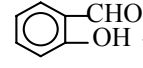
44.  第一种偶极矩为零。

45. (1) ZnO > ZnS (2) BCl₃ < InCl₃ (3) HI < HCl

(4) H₂S > H₂Se (5) NH₃ < NF₃ (6)

AsH₃ < NH₃ (7) IBr < ICl (8) H₂O > OF₂

46. (1) 分子间氢键; (2) 无氢键; (3) 分子间氢键; (4) 分子间氢键; (5) 无氢键。

47. HO——CHO 形成分子间氢键, 所以熔、沸点高;  形成分子内氢键, 熔沸点低。

48. (1) 色散力;

(2) 取向力、诱导力、色散力、氢键;

(3) 取向力、诱导力、色散力;

(4) 诱导力、色散力、氢键;

(5) 取向力、诱导力、色散力、水分子之间氢键。

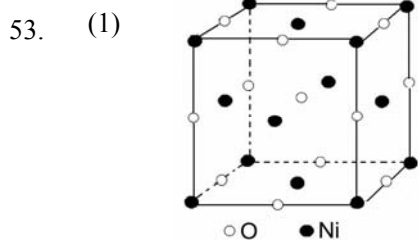
49. (1) 离子晶体; (2) 分子晶体; (3) 金属晶体;

(4) 离子晶体; (5) 原子晶体。

50. (1) 4; (2) 407.3 pm; (3) $19.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

51. 4.25×10^{-22} g; 25.54%

52. (1) 1.3 Å; (2) 3 Å; (3) 两个。

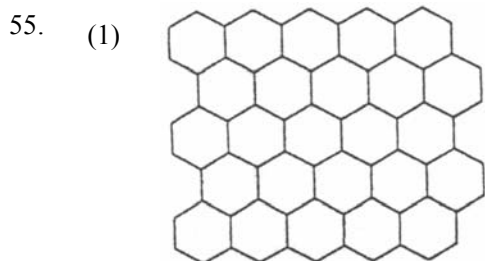


(2) $a = 415.75$ pm;

(3) $x = 0.92$; $\text{Ni}_{0.76}^{\text{II}} \text{Ni}_{0.16}^{\text{III}} \text{O}$;

(4) 293.9 pm。

54. (1) $a = 5.43$ Å; (2) 2.35 Å; (3) 34%。

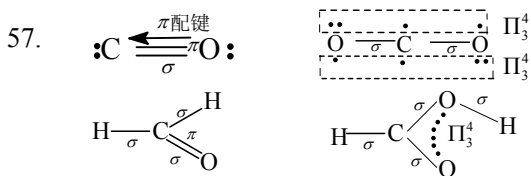


(2) 2:3;

(3) 石墨每层中的离域 π 键为 Π_n^n , 苯中的离域 π 键为 Π_6^6 , 乙烯中是定域 π 键, 所以 π 键的重叠程度为石墨 < 苯 < 乙烯, 所以碳碳键的键长石墨 > 苯 > 乙烯。

56. (1) C_{60} , C_{60} 晶体是分子晶体;

(2) C_{60} 可在星际空间存在, 星际空间基本上都是呈真空状态, 有利于分子晶体存在; 金刚石在死火山口存在, 由于经历过高温高压, 有利于金刚石的生成。



碳氧键长: $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{HCHO} < \text{HCOOH}$

58. (1) $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3$

(2) 1π ;

(3) 定域在氧原子上;

(4) OH 的最低能量电子跃迁是 $3\sigma \rightarrow 1\pi$; OH^- 的最低能量电子跃迁是 $1\pi \rightarrow 4\sigma$, 4σ 是反键分子轨道, 能量升高, 故 OH 的最低能量电子跃迁需要的能量低。

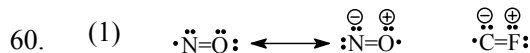
59. (1) $\text{NF} (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^2$

$\text{NF}^+ (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$

$\text{NF}^- (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^3$

(2) NF 键级 2; NF^+ 键级 2.5; NF^- 键级 1.5;

(3) 均有顺磁性, 不成对电子数分别为 NF 有 2 个; NF^+ 有 1 个; NF^- 有 1 个。



NO 有两种可能的共振结构, 更稳定, N—O 键离解所需能量高。

(2) $\text{NO} (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$

$\text{CF} (1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$

N、O 原子序数相近, 相应原子轨道的能级相近, 成键后能量降低更多, 更稳定; 而 C、F 原子序数相差大, 原子轨道能级相差大, 成键时重叠程度差, 另外 CF 分子轨道中有一部分 F 单方面提供的非键电子, 故稳定性低于 NO。

61. (1) 如果把 O_2^{2+} 看作 O^+ 和 O^+ 的结合, 由于它们带同性电荷要互相排斥, 可以预期 O_2^{2+} 不可能存在, 但 O_2^{2+} 与 N_2 是等电子体, 意味着 O_2^{2+} 中存在共价叁键, 释放的巨大键能克服了静电排斥力, 而使 O_2^{2+} 存在。

(2) 最小动能意味着 O^+ 从无穷远相互靠近, 要跃过“火山”峰才能到达能量最低点, 从图上看 $E_{k(\min)} = 171.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3) 在热力学上不稳定, 在动力学上稳定。

(4) O_2^{2+} 的离解能应在图中能量最低的位置, 为 $85.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(5) O_2^{2+} 可储存的能量 = $86.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

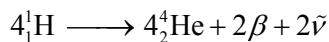
1 个 O_2^{2+} 离子可储存的能量
= $1.433 \times 10^{22} \text{ kcal}\cdot\text{分子}^{-1}$ 。

(6) $\text{O}^+ - \text{O}^+$ 的键长 $\approx 1.1 \text{ Å}$ 。

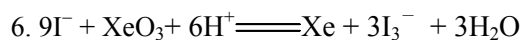
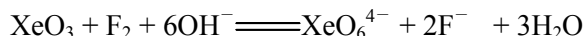
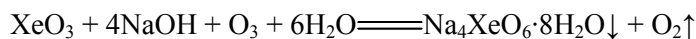
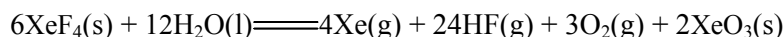
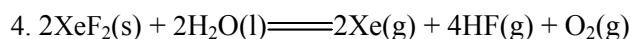
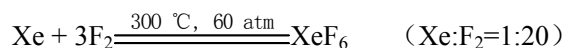
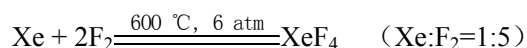
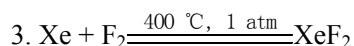
(7) $\sim 1.6 \text{ Å}$ 。

第九章

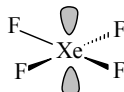
1. He 在宇宙中主要是由太阳或恒星提供能量产生热核反应而富集的，



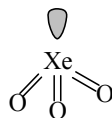
2. 稀有气体是单原子单质，原子之间的色散力随原子序数的增加而增加，随着色散力的增加，稀有气体的沸点升高，所以稀有气体的沸点随其原子系数增加呈规律性的变化。



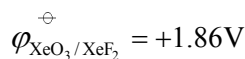
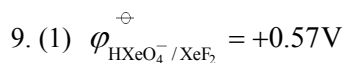
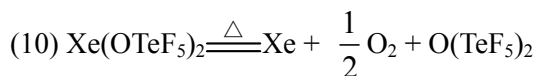
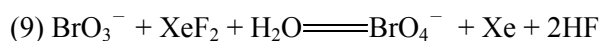
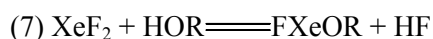
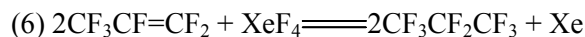
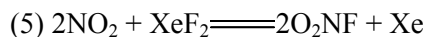
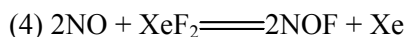
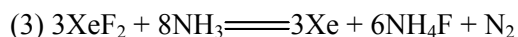
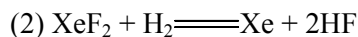
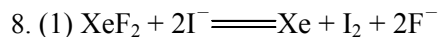
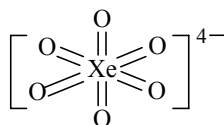
7. XeF_4 AB_4E_2 型 平面四方



XeO_3 AB_3E 型 三角锥

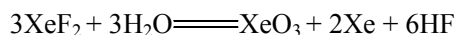


XeO_6^{4-} AB_6 型 正八面体



(2) $\varphi_{\text{H}_4\text{XeO}_6/\text{XeO}_3}$ 、 $\varphi_{\text{XeO}_3/\text{XeF}_2}$ 、 $\varphi_{\text{HXeO}_6^-/\text{HXeO}_4^-}$ 、 $\varphi_{\text{HXeO}_4^-/\text{XeF}_2}$ 与 pH 有关。

(3) XeF_2 能发生歧化反应:



$$(4) \varphi_{\text{H}_4\text{XeO}_6/\text{XeO}_3} = \varphi_{\text{H}_4\text{XeO}_6/\text{XeO}_3}^{\oplus} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}_4\text{XeO}_6][\text{H}^+]^2}{1}$$

$$\varphi_{\text{HXeO}_6^{3-}/\text{HXeO}_4^-} = \varphi_{\text{HXeO}_6^{3-}/\text{HXeO}_4^-}^{\oplus} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{HXeO}_6^{3-}]}{[\text{HXeO}_4^-][\text{OH}^-]^4}$$

$$\text{令 } \varphi_{\text{H}_4\text{XeO}_6/\text{XeO}_3} = \varphi_{\text{HXeO}_6^{3-}/\text{HXeO}_4^-}$$

$$\frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}_4\text{XeO}_6][\text{H}^+]^2[\text{OH}^-]^4[\text{HXeO}_4^-]}{[\text{HXeO}_6^{3-}]} = \varphi_{\text{HXeO}_6^{3-}/\text{HXeO}_4^-}^{\oplus} - \varphi_{\text{H}_4\text{XeO}_6/\text{XeO}_3}^{\oplus}$$

$$\frac{0.0592}{2} \lg \left\{ \frac{[\text{H}_4\text{XeO}_6]}{[\text{H}^+]^3[\text{HXeO}_6^{3-}]} \times \frac{[\text{HXeO}_4^-]}{[\text{OH}^-]} \times [\text{H}^+]^5[\text{OH}^-]^5 \right\} = +0.94\text{V} - 2.36\text{V}$$

还需下列平衡常数才能解得 K_w 。

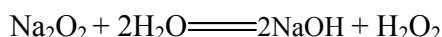
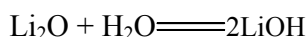
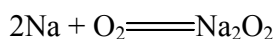
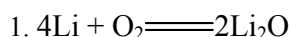


10. (1) 250°C 起始分压比 $p_{\text{Xe}} : p_{\text{F}_2} = 2.39:1$, 400°C 时起始分压比 $p_{\text{Xe}} : p_{\text{F}_2} = 2.54:1$ 。

(2) 250°C $p_{\text{F}_2} = 10.6 \text{ atm}$

(3) 两者均可。若考虑反应速率, 应选 400°C 有利。

第十章



2. 金属钠的化学性质很活泼, 极易与空气反应, \therefore 金属钠必须放在煤油中保存, 以隔绝空气。金属钠放在汽油中也可以, 但汽油易挥发, 价格贵, \therefore 金属钠不保留在汽油中。放在液氨中不行, 在低温时, 金属钠溶于液氨, 形成 $\text{Na}^+(\text{NH}_3)_x$ 和 $\text{e}(\text{NH}_3)_y$, 在通常温度

下，与 $\text{NH}_3(\text{l})$ 反应，生成 NaNH_2 和 H_2 。金属锂放在煤油中不行，因为 Li 的密度小，它会浮在煤油的表面，起不到隔绝空气的作用， \therefore Li 只能封在石蜡或凡士林中。

3. (1) 随着碱金属元素的原子序数的增加，原子半径增加，第一电离势变小， \therefore 从 Li \rightarrow Cs 的逸出功从 2.42 eV 降低到 1.96 eV。

(2) 可见光的波长范围为 400 nm \sim 700 nm (即 4000 Å \sim 7000 Å)，其频率范围为：

$$\nu_1 = \frac{c}{\lambda_1} = \frac{3 \times 10^8}{400 \times 10^{-9}} = 7.5 \times 10^{14} \text{ 秒}^{-1}; \nu_2 = \frac{c}{\lambda_2} = \frac{3 \times 10^8}{700 \times 10^{-9}} = 4.29 \times 10^{14} \text{ 秒}^{-1};$$

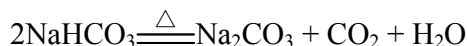
其能量范围为： $E_1 = h\nu_1 = 4.97 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.1 \text{ eV}$ ； $E_2 = h\nu_2 = 2.84 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.77 \text{ eV}$ ；

\therefore 从 Li \rightarrow Cs 所有金属用可见光照射时，都能显示光电效应。

4. (1) 由于碳酸钠溶液呈碱性， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解度小， \therefore 放入铜盐溶液中，只能生成碱式碳酸盐，而不是正盐。

(2) 由于 Li 的原子半径最小， \therefore Li $^+$ 离子的半径更小，形成 Li_3N_2 离子晶体时，放出的能量最多，因此在 IA 中只有 Li 能直接与 N_2 反应。

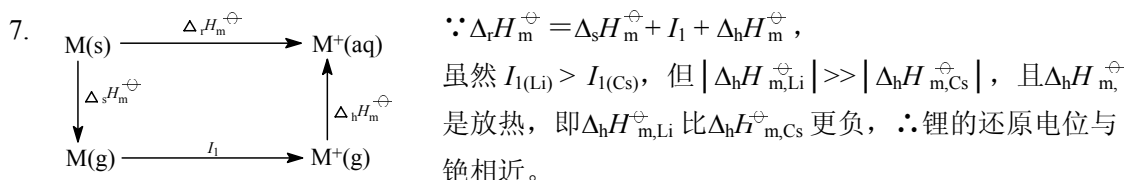
(3) 氨—氯法制碳酸钠为： $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$



由于第一个反应中生成的 NaHCO_3 的溶解度小， \therefore 反应能向右进行，其它 MHCO_3 溶解度都较大， \therefore 不能用此法制备 KHCO_3 ，也就不能制备 K_2CO_3 。

5. 加入 BaCl_2 以除去粗盐中的 SO_4^{2-} 离子，加入 Na_2CO_3 以除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及过量的 Ba^{2+} 离子，把溶液调至酸性是除去溶液中的 CO_3^{2-} 离子。若先加入 CO_3^{2-} 再加入 BaCl_2 ，则 Ba^{2+} 离子不可能被除净，由于加入大量 CO_3^{2-} 离子，也影响 SO_4^{2-} 离子的去除。

6. 氯化锂稳定因素是由于 $U_{\text{Li}_3\text{N}}$ 大，氯化钾不稳定因素是 $U_{\text{K}_3\text{N}}$ 小。



8. 虽然氟化铯晶体具有最高的离子性，这是由于 $\text{X}_\text{F}-\text{X}_{\text{Cs}}$ 达到最大的贡献，但由于 r_{Cs^+} 很大， $\therefore U_{\text{CsF}}$ 减小，故 CsF 的熔点较低。

9. $-126.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

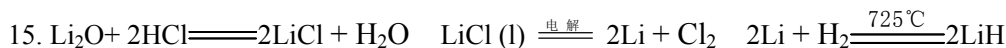
10. 虽然 Li(s) 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的反应是放热的，而且比 Na(s) 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 反应放出的热量多，但 Li 的熔点高，放出的热量不足以使 Li(s) 熔化， \therefore 反应表面积没有增大，另外 LiOH 的溶解度小，会阻碍 Li 继续与 H_2O 的反应，故锂与水的反应不如钠与水的反应激烈。

11. $-841.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

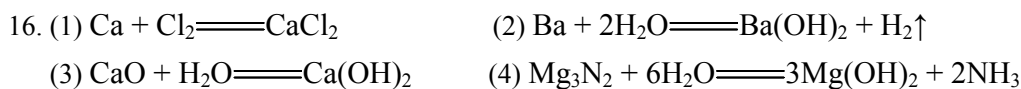
12. $1562 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

13. 因为 $I_1(\text{K}) < I_1(\text{Na})$ ， $r_{\text{K}} > r_{\text{Na}}$ ， \therefore K 晶体中金属键小于 Na 晶体中的金属键，导致 K 的沸点小于 Na 的沸点，因此 $\text{KCl}(\text{l}) + \text{Na}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{l}) + \text{K}(\text{g})\uparrow$ ，K(g) 脱离体系，反应向右移动。

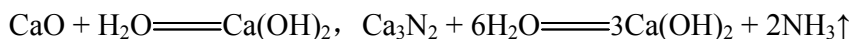
14. 不能，这是由于 NaH 与 NH_3 会发生如下反应： $\text{NaH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$



否。 $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{LiH} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta_r G_m^\ominus = 195.81 > 0$, \therefore 正反应不能自发进行。

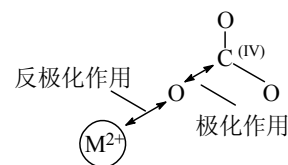


17. 钙在空气中燃烧可生成 CaO 和 Ca_3N_2 (但 Ca 不能直接与 N_2 反应): $2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CaO}$, $3\text{Ca} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{N}_2$, 所得产物放在水中, 放出大量的热是由于 CaO 与水、 Ca_3N_2 与水反应的热效应, NH_3 是由于 Ca_3N_2 与水反应得到:



18. NaF 、 NaI 和 MgO 都是离子晶体, 离子晶体的熔点与其晶格能有关, 即晶格能越大, 熔点越高, 而 $U \propto Z^+Z^-e^2$, $U \propto 1/r$, $\therefore U_{\text{MgO}} > U_{\text{NaF}} > U_{\text{NaI}}$, $\therefore \text{m.p.}(\text{MgO}) > \text{m.p.}(\text{NaF}) > \text{m.p.}(\text{NaI})$ 。

19. 按一般性的规律来看, 金属性越强, 其盐越稳定, 似乎应该 BaCO_3 最难分解。然而金属碳酸盐的分解, 可以看作金属离子对 CO_3^{2-} 离子的反极化作用。从 $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$, 离子半径不断增大, 对 CO_3^{2-} 离子中 O^{2-} 离子的反极化作用越小, CO_3^{2-} 越稳定, \therefore 从 $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 的碳酸盐的热稳定性增加。



20. 虽然 IIA 族金属的 I_2 远远大于 I_1 , 但由于 M^{2+} 离子在形成离子化合物时所放出的能量足以补偿第二电离能 (I_2), \therefore IIA 族碱土金属元素不形成 +1 价化合物。

21. 在碱性溶液中 Ba^{2+} 不产生 $\text{Ba}(\text{OH})_2\downarrow$, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度小, 会产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow$, $\therefore \varphi_{\text{A}(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba})}^\ominus = \varphi_{\text{B}(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba})}^\ominus$, 而 $\varphi_{\text{A}(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca})}^\ominus > \varphi_{\text{B}[\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Ca}]}^\ominus$, 在酸性溶液中, 它们都以 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 离子出现, 由于 Ba 比 Ca 活泼, $\therefore \text{Ba}$ 的还原性强, 而在碱性溶液中由于 $[\text{Ca}^{2+}]$ 降低, 使 $\varphi_{\text{B}[\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Ca}]}^\ominus$ 更负, 使得 Ca 的还原能力大于 Ba 。

22. BaCO_3 , 因为 $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaCO}_3\downarrow + 2\text{H}^+$ 。应采取 $\text{HCl}(\text{aq})$ 来洗涤。

23. 因为 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 吸水后生成 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, \therefore 高氯酸镁是极好的干燥剂。



25. $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\ominus = -2.372 \text{ V}$, 而 $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\ominus = 0.00 \text{ V} + 0.0591 \lg([\text{H}^+]/p_{\text{H}_2}^{1/2}) = -0.414 \text{ V}$,

$\therefore \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\ominus > \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\ominus$, $\therefore \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$, 理应 Mg 与 H_2O 发生激烈

的反应, 但实际情况, Mg 与 H_2O 反应, 特别与冷水反应非常缓慢, 这是由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度小, 它覆盖在 Mg 的表面, 阻碍 Mg 与水进一步反应, $\therefore \text{Mg}$ 与 H_2O 的反应不如电极电位反映出来的那样激烈。

26. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热时发生水解, 生成碱式氯化镁: $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$

制备无水 MgCl_2 的方法有:

(1) 在 HCl 气氛中加热, 抑制上述水解反应而脱水。 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

(2) 加入脱水剂 (如氯化亚砷), 防止 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水解。 $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2\uparrow + 2\text{HCl}\uparrow$

27. (1) 利用在水中的溶解性来鉴别或者用 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 来鉴别。由于 CaSO_4 微溶于水，
 $\therefore \text{Na}_2\text{CO}_3$ 可溶于 H_2SO_4 ，而 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4\downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ；
 (2) 用 $\text{HCl}(\text{aq})$ 来鉴别；(3) 加入 $\text{NaOH}(\text{aq})$ ，有白色沉淀者为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ；
 (4) 加入 $\text{HCl}(\text{aq})$ ，放出气体的为 MgCO_3 。
28. 根据(1)可知，产生白色沉淀有两种情况：一种是自身难溶于水，另一种是正、负离子结合成难溶电解质。根据(2)可知，该沉淀是碳酸盐而不是 $\text{BaSO}_4\downarrow$ ， \therefore 一定是 $\text{MgCO}_3\downarrow$ 。根据(3)可知无色溶液的焰色是黄色，则一定有 Na^+ 离子， \therefore 有 Na_2SO_4 存在，则溶液中一定没有 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ；由于 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 呈蓝色， K^+ 离子的焰色反应为紫色， \therefore 溶液中没有 KCl 和 CuSO_4 。因此该混合物中一定有 MgCO_3 、 Na_2SO_4 ，一定没有 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 CuSO_4 ，可能有 KCl ，这可能 $\text{KCl}(\text{aq})$ 浓度太低， Na^+ 的黄色焰色反应掩盖了 K^+ 离子的紫色。
29. 有
30. (1) 27.3%；(2) 528 mg。

31. $U_{\text{CaCl}_2} = 4394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $U_{\text{CaCl}} = 687 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，
 $\Delta_f H_{\text{m,CaCl}_2}^\ominus = -2948 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_{\text{m,CaCl}}^\ominus = -154 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，
 $2\text{CaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2(\text{s}) + \text{Ca}(\text{s}) \quad \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = -2640 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，

$\therefore \text{Ca}$ 与 Cl_2 反应生成 $\text{CaCl}_2(\text{s})$ 而不能生成 $\text{CaCl}(\text{s})$ 。

32. (1) BaCrO_4 ；(2) $1.17 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ；(3) $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ；(4) $[\text{Ba}^{2+}] = 5.32 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

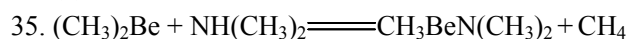
33. (1) CuH 是一种吸热氢化物，可以通过有控制地供应化学能从 CuI 开始制备：



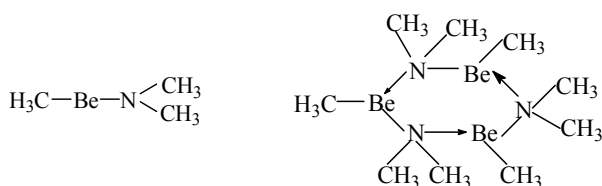
(2) H_2Po 是一种吸热氢化物，制备如下： Po (放在镁箔上) + $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Po} + \text{Mg}^{2+}$

Mg 与酸反应的自由能传给反应中生成的氢，新生态氢直接与 Po 反应生成 H_2Po ， H_2 分子却不能。

(3) BaH_2 是一个放热化合物，可以由单质直接化合： $\text{Ba} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{BaH}_2$

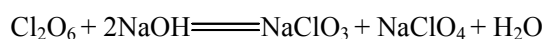
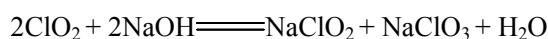


$\text{CH}_3\text{BeN}(\text{CH}_3)_2$ 中， Be 原子采取 sp 杂化。




36. TiH_2 100%， Pd_2H 25%， Zr_4H 12.5%， CuH 50%， ThH_2 100%， CeH_2 100%。

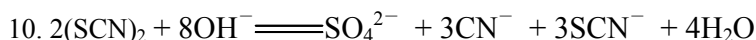
37. A— NaClO_2 ，B— NaClO_3 ，C— NaClO_4 ，D— ClO_2 ，E— Cl_2O_6 。



第十一章

1. (1) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (2) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}(\text{浓}) \rightleftharpoons 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$
 (3) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl}(\text{浓}) \rightleftharpoons 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$
2. (1) $2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{Cl}_2$ $\text{S} + \text{Cl}_2(\text{过量}) \rightleftharpoons \text{SCl}_2$
 (2) $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$
 (3) $2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
 (4) $\text{KI} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{KI}_3$ (5) $2\text{F}_2 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiF}_4 + \text{O}_2$
3. (1) $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{NaOH}$
 $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 (2) $6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (3) $4\text{KClO}_3 \rightleftharpoons 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$
 (4) $6\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6\text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 5\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 (5) $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{KHSO}_4 + 2\text{HClO}_4$ (减压蒸馏分离)
 (6) $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (7) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{HClO}_3$
4. (1) ClF_2^- (2) BrF_3 (3) IF_5 (4) ClF_4^- (5) BrF_4^+ (6) ICl_2^+ (7) OF_2 (8) H_4IO_6^-
 AB₂E₃ 型 AB₃E₂ 型 AB₃E 型 AB₄E₂ 型 AB₄E 型 AB₂E₂ 型 AB₂E₂ 型 AB₆ 型
 不等性 不等性 不等性 不等性 不等性 不等性 不等性 等性
 sp³d 杂化 sp³d 杂化 sp³d² 杂化 sp³d² 杂化 sp³d 杂化 sp³ 杂化 sp³ 杂化 sp³d² 杂化

5. $\text{ClO}_3^- \xrightarrow{+0.50\text{V}} \text{ClO}^- \xrightarrow{+0.89\text{V}} \text{Cl}^-$, $\varphi_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} > \varphi_{\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-}$, $\therefore \text{ClO}^-$ 能歧化生成 Cl^- 和 ClO_3^- 。
6. 由于 $D(\text{HI}) < D(\text{HCl})$, \therefore 在极性水分子的作用下, HI 更易离解, 即 HI 的酸性强于 HCl 的酸性。对于 HIO₃ 和 HClO₃, I 与 Cl 都是+5 氧化态, 但 $r_{\text{Cl}(\text{v})} \ll r_{\text{I}(\text{v})}$, 则+5 氧化态的 Cl 原子对羟基上 O 原子的吸引力远远大于+5 氧化态的 I 原子对羟基上 O 原子的吸引力, \therefore (HO)ClO₂ 中的 H—O 键不牢, 在水中易离解出 H⁺, 即 HClO₃ 酸性比 HIO₃ 强。
7. (1) $\text{H}^+ + \text{HClO} + 2\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
 (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HClO} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
8. 因为浓硫酸有氧化性, 而 HBr 和 HI 又有还原性, 它们之间可以发生氧化还原反应, \therefore 溴化物和碘化物与浓硫酸反应不会制得纯的 HBr 和 HI。
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{NaBr} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{NaHSO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + 2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + \text{NaI} \rightleftharpoons \text{HI} + \text{NaHSO}_4$ $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) + 8\text{HI} \rightleftharpoons 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
9. F 原子半径小, 两个 F 原子间孤电子对的排斥力大, 另外 F 原子没有 d 空轨道, 不能形成 d—p π 键, 而 I 原子半径大, 价轨道重叠程度小, 另外 I 原子虽然有 5d 空轨道, 但与 5p

轨道的重叠不如 3d—3p, ∴F—F 键能和 I—I 键能都很小, F₂ 和 I₂ 的离解能数值相近。



卤素在碱性溶液中的歧化反应为: $\text{X}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{XO}^- + \text{H}_2\text{O}$



即 $12\text{X}_2 + 24\text{OH}^- \rightleftharpoons 3\text{XO}_4^- + 21\text{X}^- + 12\text{H}_2\text{O}$

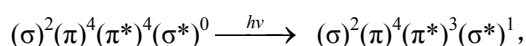
∴(SCN)₂ 的水解反应正是说明了(SCN)₂ 分类在假卤素中是合适的。

11. 在氯的含氧酸[Cl(OH)O_n, n = 0, 1, 2, 3]中, 随着氯原子电荷增多, 半径减小, 对羟基上氧原子的吸引力增强, 因而易于进行酸式离解, 故酸性增强。而一般含氧酸的氧化性主要决定于含氧酸根的热稳定性和中心原子氧化态的稳定性。从 HClO→HClO₄, 尽管 Cl 原子的价态越高, 理应氧化性越强, 但由于随着氯原子氧化数升高, 中心原子半径减小, d—p π 键增强, 即 Cl—O 键增强 (如果把 ClO⁻ 中的 Cl—O 键看作一个单位强度, 则 ClO₄⁻ 中的 Cl—O 键强度为 1.5 个单位), 另外随着 Cl 原子氧化数增加, 酸根离子的对称性也增加, ∴含氧酸根从 HClO→HClO₄ 趋于稳定, 氧化性趋于减弱。

12. Al³⁺ 离子的正电荷高, 离子半径小, 极化能力强, 而 Cl⁻ 离子半径大于 F⁻ 离子, ∴Cl⁻ 的极化率强, 因此 AlF₃ 是离子型晶体, 而 AlCl₃ 分子中 Al—Cl 之间是共价键, AlCl₃(s) 是分子型晶体, 故 AlF₃ 的沸点高达 1290℃, 而 AlCl₃ 的沸点却只有 160℃。

13. Fe 是一种较强的还原剂, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\ominus} = -0.40 \text{ V}$, 但从 Fe²⁺ 氧化到 Fe³⁺ 比较困难, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} = +0.77 \text{ V}$, 必须有强的氧化剂的作用, Cl₂ 是强氧化剂 ($\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = +1.36 \text{ V}$), 而 H⁺ 的氧化作用弱 ($\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} = 0.00 \text{ V}$), ∴Fe 与 HCl 反应产物是 FeCl₂, 与 Cl₂ 作用的产物是 FeCl₃。

14. 自由卤素的颜色是由对应于以下电子跃迁的吸收光谱产生的:



即电子从 π* 向 σ* 跃迁, 随着原子序数增加, π* 与 σ* 的能量变小, ∴从 F₂→I₂, 吸收光的波长越长, 不被吸收光的波长变短, ∴从 F₂→I₂ 分子颜色加深。由于 I₂ 与 CS₂ 分子间只有色散力, ∴I₂ 在 CS₂ 中的颜色和碘蒸气颜色相同, 呈紫色; 而 I₂ 与 H₂O 极性分子之间存在相互作用, 使 σ* 轨道能量升高, 而 π* 轨道能量基本保持不变 (∴I₂←O₂H₂ 的配合物中键的性质是 σ 型的), 较大的 π*—σ* 间距使吸收光的波长变短, 碘的水溶液呈棕色。

15. I 原子的半径在卤素稳定的元素中是最大的, ∴它的极化能力不起主导作用, 但 Cl 原子和 Br 原子对 I 原子的附加极化作用显然要起主导作用, Cl 原子的原子半径小, 对 I 原子的附加极化作用强, ∴ICl 比 IBr 更容易极化。

16. F、Cl、Br、I 元素被氧化, 还原能力从大到小的顺序: HI>HBr>HCl>HF。

17. F 元素的电负性大于 O 元素的电负性, ∴OF₂ 分子中元素的氧化数为 O(+2), F(-1), 因此 OF₂ 称为二氟化氧而不称为氧化二氟。

18. HOCl→HOClO→HOClO₂→HOClO₃, 氯的含氧酸的酸性增强、热稳定性增强、氧化性减弱。为什么 $\varphi_{\text{HClO}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = +1.56 \text{ V} > \varphi_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^{\ominus}$, HClO₂ 的不规则问题还没有肯定的解释。

19. (1) HF 是弱酸, 其它氢卤酸是强酸, 这是因为 HF 中存在氢键, 且 H—F 的键能强。

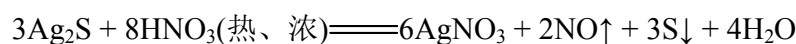
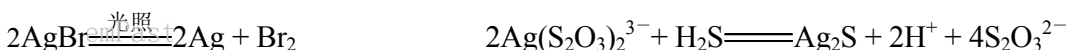
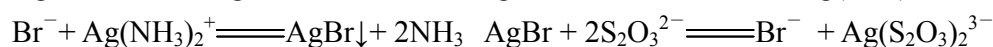
(2) HF 与 SiO₂ 反应, 而其它氢卤酸不能与 SiO₂ 反应, 这是因为 SiF₄ 非常稳定, 且 SiF₄ 易挥发, 可以脱离反应体系, 使反应进行完全, 即: SiO₂ + 4HF = SiF₄↑ + 2H₂O, 当 HF 过量时, 有可能发生: SiO₂ + 6HF = 2H⁺ + SiF₆²⁻ + 2H₂O。

20. (1) F 原子的半径小, ∴ 在 F₂ 分子中, 孤电子对之间的排斥力大, 故 D_(F₂) 小;

(2) F 原子与其他原子成键的键能大, ∴ 反应的 Δ_rH < 0, 在热力学上有利于化学反应;

(3) F₂ 与其他物质发生化学反应时, 生成活化配合物的能量低, 在动力学上有利于化学反应, ∴ 氟比其它卤素更活泼。

21. A—AgNO₃, B—AgCl, C—Ag(NH₃)₂Cl, D—AgBr, E—Ag(S₂O₃)₂³⁻ 或 Na₃[Ag(S₂O₃)₂], F—Ag₂S。



22. 该卤化钙溶于水, 而 CaF₂ 难溶于水, ∴ 该卤化钙不是 CaF₂。加入浓 H₂SO₄ 后, 若出现紫色蒸气并有臭鸡蛋恶臭, 则是 CaI₂:

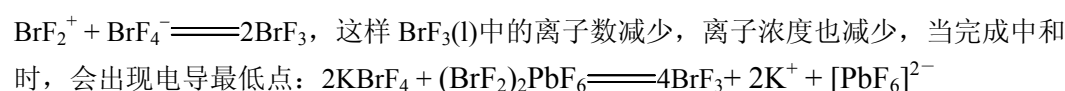


若制得的 HX 中含红棕色液滴与刺激性气味, 则为 CaBr₂:



若制得的 HX 为无色, 冒酸雾, 则为 CaCl₂: CaBr₂ + H₂SO₄(浓) = 2HCl + CaSO₄。

23. 液态 BrF₃ 能发生自偶电离, 2BrF₃ ⇌ BrF₂⁺ + BrF₄⁻, ∴ KBrF₄ 在液态 BrF₃ 中为溶剂碱, 而 Br₂PbF₁₀ 可以写成 (BrF₂)₂PbF₆, 为溶剂酸, 它们在滴定过程中会发生如下反应:



24. IO₃⁻ 为 1.31 × 10⁻² mol, IO₄⁻ 为 1.52 × 10⁻² mol。 25. 0.2 mol · dm⁻³

26. [Cl⁻] = 0.19 mol · dm⁻³, [ClO⁻] = 0.375 mol · dm⁻³, [ClO₃⁻] = 0.235 mol · dm⁻³。

27. 在 pH=0 时, ε = φ_{Cl₂/Cl⁻ - φ_{HClO/Cl₂ = 1.36 - 1.63 = -0.27 (V) < 0, 说明此反应在 [H⁺]}}

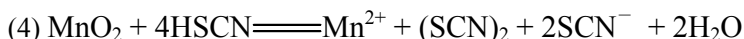
= 1 mol · dm⁻³ 溶液中, Cl₂ 不发生自身氧化还原反应; 在 pH=14 时 (假设 p_{Cl₂} = 1 atm),

$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.36 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{ClO}^-/\text{Cl}_2}^{\ominus} = +1.63 - 0.00591\text{pH} = 1.63 - 0.827 = 0.803 \text{ V}, \quad \varepsilon = 1.36 -$$

0.803 = +0.557 V > 0, 说明在 [OH⁻] = 1 mol · dm⁻³ 溶液中, Cl₂ 发生自身氧化还原反应。

28. (1) IO₃⁻ + Cl₂ + 3OH⁻ = H₃IO₆²⁻ + 2Cl⁻ H₃IO₆²⁻ + 3Ag⁺ = Ag₃IO₅↓ + H₂O + H⁺
4Ag₃IO₅ + 6Cl₂ + 10H₂O = 4H₃IO₆ + 12AgCl↓ + 3O₂↑ (2) 115.2 g

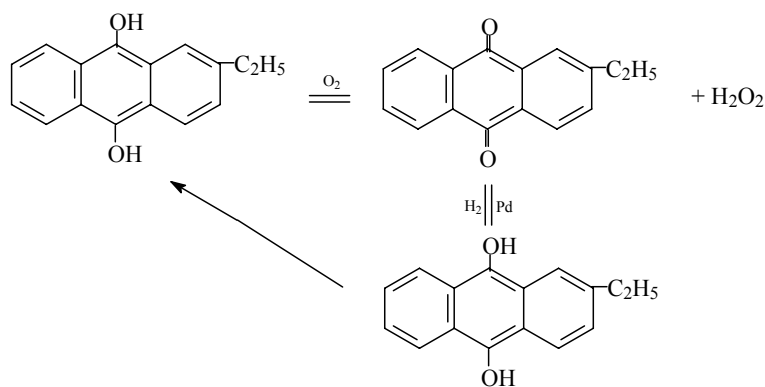
29. (1) 2K₂MnF₆ + 4SbF₅ = 4KSbF₆ + 2MnF₃ + F₂



30. $E_{(\text{Cl}-\text{F})}=169.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{(\text{Br}-\text{F})}=205.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
31. $\text{CsICl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CsCl} + \text{ICl}$, 这是由于 CsCl 比 CsI 稳定。由于 CsF 是卤化物中最稳定的化合物, 即使有含氟元素的碱金属多卤化物生成, 也会很容易分解成 CsF , 而使碱金属多卤化物受到破坏。因此一般不能生成含氟元素的碱金属多卤化物。
32. (1) ICl_4^- ; (2) $[\text{Cl}^- \cdot 2\text{I}_2] [\text{ClI}_2^- \cdot \text{I}_2]$; (3) $(\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2)$; (4) $[\text{I}_3^- \cdot 3\text{I}_2]$; (5) $[2\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2]$ 。
33. (1) $(\text{SCSN}_3)_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SCSN}_3^- + \text{OSCSN}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
 (2) $(\text{SCN})_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightleftharpoons (\text{SCN})\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{SCN})$
 (3) $\text{MnO}_2 + 2\text{SCN}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + (\text{SCN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (4) $5\text{ICl}_4^- + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 3\text{IO}_3^- + 2\text{OCl}^- + 18\text{H}^+$
 (5) $2\text{ICl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ICl} + \text{HIO}_3 + 5\text{HCl}$
 (6) $4\text{BrF}_3 + 3\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 3\text{SiF}_4 + 2\text{Br}_2 + 3\text{O}_2$
 (7) $5\text{I}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8\text{HIO}_3 + \text{I}_2$
 (8) $\text{BaH}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\text{吡啶}} \text{BaI}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2$
34. $\text{IF}_2^+(\text{AB}_2\text{E}_2)$ V 型, 小于 $109^\circ 28'$ 。
 $\text{IF}_4^+(\text{AB}_4\text{E})$ 正四面体, 小于 120° (在平面), 小于 180° (轴向), 小于 90° (轴与平面)。
 $\text{IF}_6^+(\text{AB}_6)$ 正八面体, 180° (轴向), 90° (轴与平面)。
35. F_2 与金属易形成氟化物而保护金属, 而非金属与 F_2 化合没有保护层生成。
36. SnI_4 的 $1/8$ 晶胞中, Sn 原子占有 $1/8$ 正四面体空隙, 所以该晶胞中有 32 个碘原子, 8 个 Sn 原子。
37. $\text{HF}(\text{g})$ 与多数金属和金属氧化物反应的自催化剂是 H_2O , 只要一旦生成 H_2O , 反应速率非常快。
38. 卤离子的还原性: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, 所以高氧化态的碘化物不能形成是因为高氧化态元素可以氧化 I^- 离子, 而形成低氧化态碘化物; 但高氧化态元素不一定能氧化 Cl^- 、 Br^- 离子, 所以有高氧化态氯化物、溴化物。
39. 在 F_2O_2 中, $\text{O}-\text{O}$ 键长短于 H_2O_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 键(1.48\AA)和 O_2^{2-} 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键长(1.49\AA)。在 O_2F_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 键长为 1.217\AA , 相当于 O_2 分子中的键级为 2 的键长。
 用分子轨道理论来解释: 由于 F 的电负性大, 很少量的电子转移出 π 反键轨道上, 而 H_2O_2 中, π 反键轨道上充满了电子, 所以前者键级趋向于 2, 而 H_2O_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 之间键级为 1, 因此 O_2F_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 键长短于 H_2O_2 中 $\text{O}-\text{O}$ 键长。
 用共振结构解释: O_2F_2 中由于 F 元素电负性高, 所以 O_2F_2 的共振结构可写为:
 $\text{F}[\text{O}=\overset{+}{\text{O}}-\text{F}] \longleftrightarrow [\text{F}-\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{O}]\text{F}^-$, $\text{F}-\text{O}-\text{O}-\text{F}$ 键级达 $5/3$, $\therefore \text{O}_2\text{F}_2$ 中 $\text{O}-\text{O}$ 键长短。

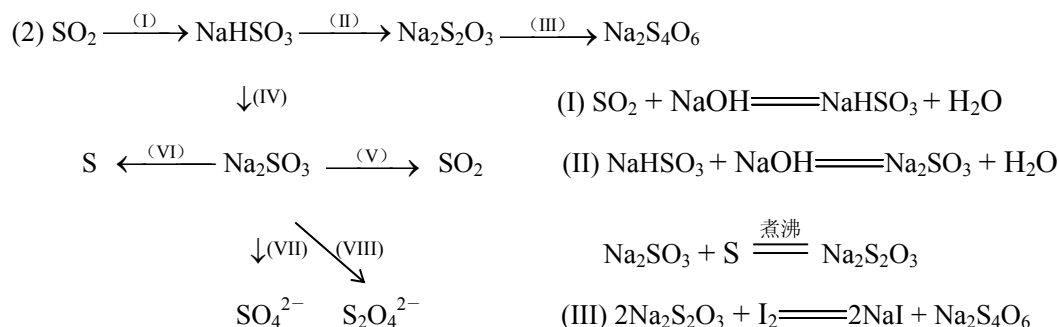
第十二章

1. (1) $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (2) $3\text{O}_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{O}_2$
 (3) $6[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 6\text{OH}^-$
2. 虽然 $\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ 过程是吸热的, 但 O^{2-} 离子与金属离子形成离子晶体所放出的热量足以补偿前面的吸热过程。
3. O_2 分子中, 除了有一个 σ 单键外, 还存在两个三电子 π 键, 键级为 2; O_3 分子中除了 σ 键外, 还有 Π_3^4 的离域 π 键, 键级小于 2, 大于 1; H_2O_2 分子中, $\text{O}-\text{O}$ 间只存在 σ 单键, 键级为 1; 根据键级越大, 键长越短, 从 O_2 、 O_3 到 H_2O_2 , $\text{O}-\text{O}$ 间的键长越来越长。
4. 许多过氧化物之所以有颜色, 是因为过氧化物吸收可见光后, 会发生 $(\pi)^4(\pi^*)^2 \rightarrow (\pi)^3(\pi^*)^3$ 的电子跃迁, \therefore 过氧化物显示出吸收光的互补色。
5. 用乙基蒽醌法生产 H_2O_2 的好处是原料可以循环使用。



6. $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = 1.776 \text{ V}$, $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^\ominus = 0.6824 \text{ V}$, MnO_4^- 只能作氧化剂, 且 $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus - \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^\ominus = 0.8086 \text{ V} > 0$, Cl_2 作氧化剂时, $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus - \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^\ominus = 0.6756 \text{ V} > 0$, $\therefore \text{H}_2\text{O}_2$ 遇到强氧化剂 KMnO_4 、 Cl_2 等, 显还原性: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$

7. (1) $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
 $\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ $\text{SO}_3 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4$
 $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{电解}} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$



- (IV) $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (V) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$
- (VI) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} + 6\text{HCl} \rightleftharpoons 6\text{NaCl} + 3\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$
- (VII) $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- (VIII) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaHSO}_3$ $2\text{NaHSO}_3 + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Zn}(\text{OH})_2$
8. $\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ $2\text{S} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CS}_2$ $\text{S} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{FeS}$
 $\text{S} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2$ $2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{Cl}_2$ $\text{S} + \text{Cl}_2(\text{过量}) \rightleftharpoons \text{SCl}_2$
 $\text{S} + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$
9. $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{S}\downarrow + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+$ $5\text{H}_2\text{S} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}\downarrow + 8\text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HBr}$ $3\text{H}_2\text{S} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{S}\downarrow + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
10. 硫作氧化剂: $\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ $\text{S} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{FeS}$ $2\text{S} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CS}_2$
 硫作还原剂: $\text{S} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2$ $\text{S} + \text{Cl}_2(\text{过量}) \rightleftharpoons \text{SCl}_2(\text{l})$ $\text{S} + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$
11. (1) $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
 (2) $\text{CaS}_5 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}_5$ $\text{H}_2\text{S}_5 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{S}$
 (3) $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + 3\text{H}^+$ (4) $\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$
 (5) $\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + 4\text{KHS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{S}\uparrow + 2\text{KCl}$
 (6) $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (7) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HI} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 (8) $3\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{过量}) + 4\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{SO}_4^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+$
12. 因为亚硫酸盐可以被空气氧化为硫酸盐, SO_3^{2-} 遇到 H^+ 离子时会放出 SO_2 , \therefore 亚硫酸盐不稳定, 不能在自然界中以矿物存在。而 Cu_2S 的 K_{sp} 很小, 稳定, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不会再被氧化, 也能稳定存在, \therefore 它们可以矿物形式存在。
13. SF_6 分子中, S 原子采取 sp^3d^2 杂化, SF_6 几何构型为正八面体, 偶极矩为零 (虽然 S—F 有极性), SF_6 是非极性分子, $\therefore \text{SF}_6$ 非常稳定, 具有惰性性质。
14. (1) S_2Cl_2 与 H_2O_2 的结构式相似是因为 S 和 O 的价电子数相同, 而 Cl 和 H 都可以看作具有一个单电子的 VIIA 族元素, 它们是广义的等电子体。
 (2) SO_2 中 S 原子采取 sp^2 杂化, S 原子上还有一对孤电子对, 分子构型为 V 型, 因此 SO_2 有偶极距, 而在 SO_3 分子中, S 原子采取 sp^2 杂化, 分子构型为平面三角型, 分子是对称的, 因此虽然 S—O 键有极性, 但 SO_3 分子无极性。
 (3) S_2 和 O_2 有相似的分子轨道能级图, $\therefore \text{S}_2$ 分子中也存在二个叁电子 π 键, 即有两个单电子, $\therefore \text{S}_2$ 是顺磁性的。
15. 因为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子与 $\text{X}_2(\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2)$ 发生 Ox—Red 反应而解毒:

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{X}_2(\text{Cl}_2, \text{Br}_2) + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{X}^- + 10\text{H}^+$$

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$$
 因为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与重金属离子形成配离子而解毒: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
 因为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 CN^- 反应形成 SCN^- 离子而解毒:

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{SCN}^-$$
 由于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在 OH^- 介质中稳定, \therefore 要加入微量的 Na_2CO_3 以保持溶液碱性。
16. 在实验室中需要较大浓度的 S^{2-} 应选择 Na_2S 水溶液, 因为 H_2S (饱和) 是弱电解质, 电

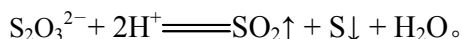
离出的 S^{2-} 浓度很小，而 Na_2S 是强电解质，虽然 S^{2-} 有部分水解，溶液中的 $[S^{2-}]$ 总是大于 H_2S 溶液中的 S^{2-} 浓度；如若用饱和 H_2S 水溶液，可以加入少量碱或 Na_2CO_3 等溶液。

17. $K_{sp,CuS}$ 非常小， $\therefore CuS$ 不溶于盐酸中，而 $K_{sp,FeS}$ 较大，可以溶于稀 HCl 中， \therefore 实验室中用盐酸与 FeS 反应制备 H_2S 。若用硝酸代替 HCl ，由于硝酸是氧化性酸，它与 H_2S 发生氧化还原反应而得不到 H_2S ： $4HNO_3 + FeS \rightleftharpoons Fe(NO_3)_3 + S + NO + 2H_2O$ 。 \therefore 不能用硝酸与 FeS 反应来制备 H_2S 气体。 H_2S 水溶液在空气中长期放置变浑浊是由于空气中的 O_2 氧化 H_2S 而析出 S 单质： $2H_2S + O_2 \rightleftharpoons 2S \downarrow + 2H_2O$ 。

18. (1) 虽然亚硫酸是良好的还原剂，浓 H_2SO_4 是良好的氧化剂，但由于 $S^{(IV)}$ 与 $S^{(VI)}$ 氧化态之间不存在 $S^{(V)}$ 氧化态，故它们之间不能发生氧化还原反应。

(2) 不能用浓 H_2SO_4 干燥 H_2S ，会发生反应： $H_2SO_4(\text{浓}) + H_2S \rightleftharpoons S \downarrow + SO_2 + 2H_2O$

(3) 用 H^+ 酸化鉴别 SO_3^{2-} 与 $S_2O_3^{2-}$ ，只放出气体者为 Na_2SO_3 ，既有气体放出又有沉淀产生的是 $Na_2S_2O_3$ ： $SO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$ ，



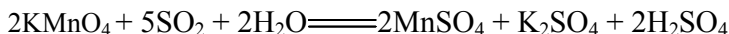
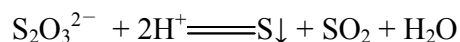
$BaSO_3$ 和 $BaSO_4$ 可以用盐酸鉴别，加入盐酸后沉淀能溶解的为 $BaSO_3$ 。

(4) 碲和碘在各自族中原子半径最大，形成高配位数含氧酸不会引起空间位阻作用。

19. 这是由于 H_2O 分子中存在着很强的氢键作用，使常温下的 H_2O 呈现液态，而 H_2S 分子中不存在氢键， \therefore 通常温度下是气态。

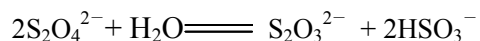
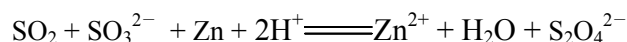
20. 空气中的 O_2 氧化亚硫酸盐，使得 SO_3^{2-} 变为 SO_4^{2-} ： $2SO_3^{2-} + O_2 \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$

21. $A-S_2O_3^{2-}$ 、 $B-SO_2$ 、 $C-S$ 、 $D-SO_4^{2-}$ 、 $E-BaSO_4$ 。



22. 取四种固体少量，分装四支试管中，分别加入少量蒸馏水配成溶液，然后再加入盐酸，有臭鸡蛋气味的是 H_2S ，其盐为 Na_2S ，有刺激性气味的是 SO_2 ，其盐为 Na_2SO_3 ，既有沉淀又有刺激性气味的是 S 和 SO_2 ，其盐为 $Na_2S_2O_3$ ，无现象的应为 Na_2SO_4 。

23. X 的原子量为 32。 $S + O_2 \rightleftharpoons SO_2$ $SO_2 + PCl_5 \rightleftharpoons SOCl_2 + POCl_3$



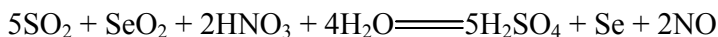
24. (1) 0.224 mol; (2) 23.3 小时。

25. 两种情况消耗的硫酸的量不同。真正用在锌氧化上的硫酸相同，为 60.3 g。在稀 H_2SO_4 中 H 元素氧化了锌，在浓 H_2SO_4 中 S 元素氧化了锌，生产上应采用稀 H_2SO_4 成本合算。

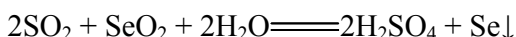
26. 23.8%

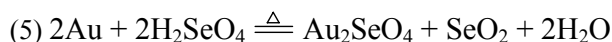
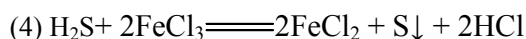
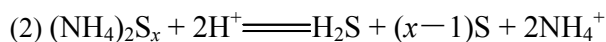
27. (1) $3SO_2 + SeO_2 + 2HNO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_2SO_4 + H_2SeO_3 + 2NO$

也可把 SeO_2 、 HNO_3 都看作氧化剂：



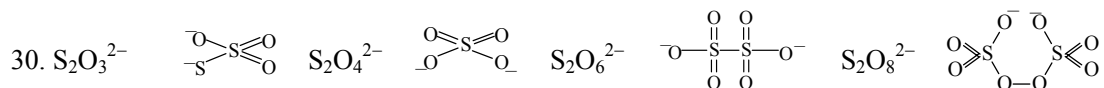
若 SeO_2 溶于非氧化性的酸中，通入 SO_2 ，则：





28. H_2Te , H_2Se , H_2S , H_2O , 从左到右失电子能力减弱。

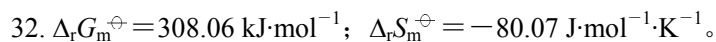
29. SOCl_2 中 S 有 3d 空轨道, 是 Lewis 酸, S 和 O 原子上都有孤电子对, \therefore 是 Lewis 碱。



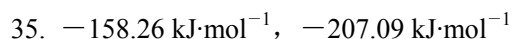
31.

分子	O_2	H_2O_2	S_2	S_8
原子间的键	双键	单键	双键	单键
键能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	246.62	146.3	160.09	209.84

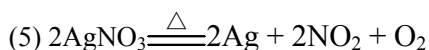
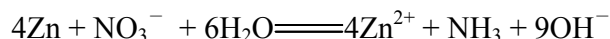
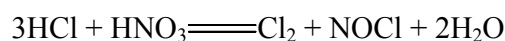
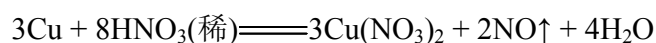
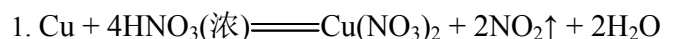
从上表看氧原子有强烈的用双键结合在一起的倾向, 而硫原子的情况正好相反。 \therefore 氧的单质分子为 O_2 , 而硫的单质分子是 S_8 。



34. AB_5E 型, Se sp^3d^2 杂化。



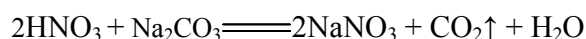
第十三章

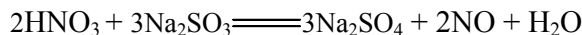


4.

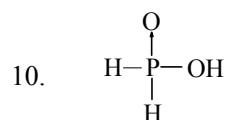
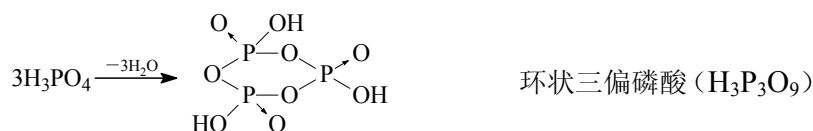
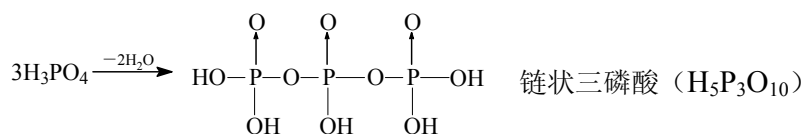
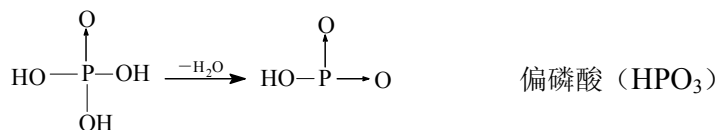
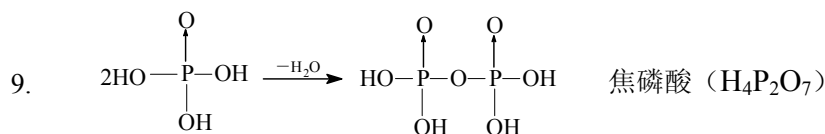
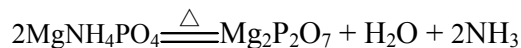
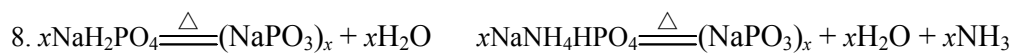
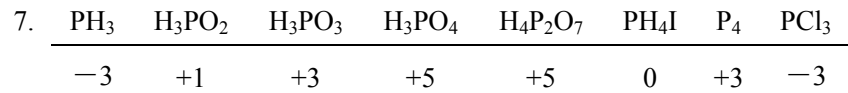
N_2	NH_4^+	NaNO_3	N_2H_4	NH_2OH	NO_2	N_2O_4	NH_4NO_3	N_2O	NCl_3	Li_3N	HN_3
0	-3	+3	-2	-1	+4	-4	-3+5	+1	-3	-3	-1/3

5. CO_2 基本无还原性而 SO_2 有还原性, \therefore 硝酸可以把 SO_3^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} 而不会放出 $\text{SO}_2\uparrow$ 。

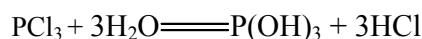
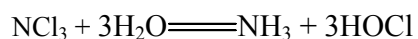




6. 由同种元素组成的不同单质，称为同素异形体。磷的同素异形体有白磷、红磷和黑磷。白磷化学性质活泼，易溶于 CS_2 中，必须盛放在水中，有毒；红磷化学性质稳定，不溶于 CS_2 中，毒性小；黑磷具有片层结构，有导电性等等。

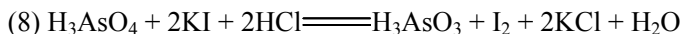
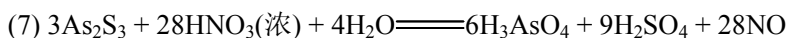
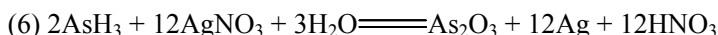
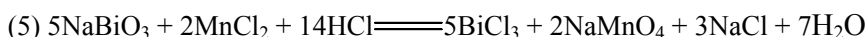
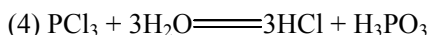


11. 对 NCl_3 而言，N 为 -3 氧化态，而 Cl 为 +1 氧化态，+1 氧化态的 Cl 非常不稳定，另外 NCl_3 分子中 $\vec{\mu}_{(\text{分子})}(\text{N}-\text{Cl}) + \vec{\mu}_{(\text{原子})}(\text{N}^{\ominus})$ 方向一致， \therefore 偶极矩增加，分子的活性增强，故 NCl_3 不稳定，易爆炸； PCl_3 中 P 的氧化数为 +3，Cl 的氧化数为 -1， PCl_3 分子的极性又小， $\therefore \text{PCl}_3$ 比 NCl_3 稳定，不会发生爆炸。



12.	H_2CrO_4	HBrO_4	HClO	H_5IO_6	HNO_3
	$\text{CrO}_2(\text{OH})_2$	$\text{BO}_3(\text{OH})$	$(\text{HO})\text{Cl}$	$\text{IO}(\text{OH})_5$	$\text{NO}_2(\text{OH})$
pK_1	-3	-8	7	2	-3

13. (1) $3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_3\text{N}_2$
 (2) $2\text{NH}_3 + 5\text{CuO} \rightleftharpoons 3\text{Cu} + 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 (3) $4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$



14. $\text{As}^{(\text{III})}$ 、 $\text{Sb}^{(\text{III})}$ 都有还原性， \therefore 浓硝酸可以继续把 $\text{As}^{(\text{III})}$ 、 $\text{Sb}^{(\text{III})}$ 氧化成 H_3AsO_4 和 Sb_2O_5 ，而 Bi^{3+} 的还原性非常弱，即从 $\text{Bi}^{(\text{III})} \rightarrow \text{Bi}^{(\text{V})}$ 要失去 $6s^2$ 惰性电子对， \therefore 浓硝酸不可能再氧化 Bi^{3+} ，故浓硝酸与 Bi 反应只能生成 Bi^{3+} 离子溶液。

15. N 元素是第二周期元素，其最大共价配位数为 4，所以无 NX_5 存在，因为在 NX_5 中 N 的配位数为五。 BiI_5 之所以不存在是因为 $\text{Bi}^{(\text{V})}$ 是强氧化剂而 I^- 离子是还原剂，它们之间会发生反应 $2\text{Bi}^{(\text{V})} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Bi}^{3+} + \text{I}_2$ ，故 BiI_5 不存在。

16. $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$ ，极化作用依次增强，颜色加深，溶解度依次减小。

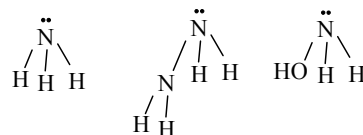
17. $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ，所以 Ag_3PO_4 溶于浓氨水；

$\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 2\text{HAc} \rightleftharpoons 2\text{AgAc} + \text{AgH}_2\text{PO}_4$ ，所以 Ag_3PO_4 溶于醋酸。

18. 把 N_2H_4 和 NH_2OH 看作由 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 分别取代 NH_3

中的一个 H 原子，而 NH_2 和 OH 可以削弱 N 原子到孤电子对的原子偶极， \therefore 给出电子对的能力从 NH_3 、 N_2H_4

到 NH_2OH 依次减弱。



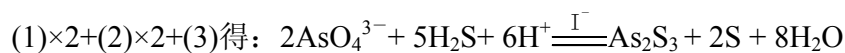
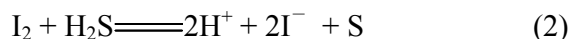
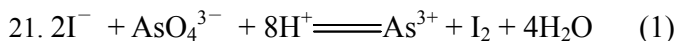
19. 对 S 和 P 元素而言，价轨道有 $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ ，分别可以采取 sp^3d^2 和 sp^3d 杂化形成 SF_6 和 PCl_5 ，但 O 和 N 元素的价轨道只有 $2s$ 、 $2p$ ，只能采取 sp^3 杂化， \therefore 不能形成 OF_6 和 NCl_5 。

20. (1) N_2 、 O_2 、 Cl_2 键级分别为 3、2、1，由于 N_2 的键级最大， $\therefore \text{N}_2$ 比 O_2 、 Cl_2 稳定。

(2) 白磷为 P_4 正四面体分子结构， $\angle \text{PPP} = 60^\circ$ ，此结构中存在着张力， $\therefore \text{P}_4$ 不稳定。

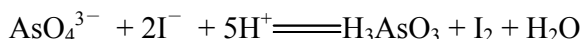
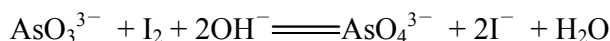
(3) Bi 的价电子为 $6s^2 6p^3$ ，但 $6s^2$ 是惰性电子对， $6p^3$ 又是半充满（p 轨道半充满）稳定结构， $\therefore \text{Bi}$ 的金属键很弱，故 Bi 的熔点特别低。

(4) 见 19 题答案。



23.	N_2	N_2^+	O_2	O_2^+
	键级	3	2.5	2
		3	2.5	2

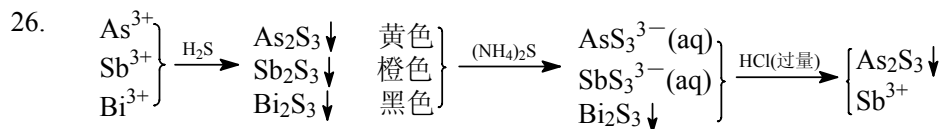
键级越大，键能越大，离解能也越大， $\therefore \text{N}_2$ 的离解能大于 N_2^+ ，而 O_2 的离解能小于 O_2^+ 。



25. 加热该晶体, (1) 若放出气体, 使余烬木条复燃, 为 NaNO_3 : $2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$

(2) 若无气体放出, 为 NaNO_2 , $\therefore \text{NaNO}_2$ 稳定不易分解;

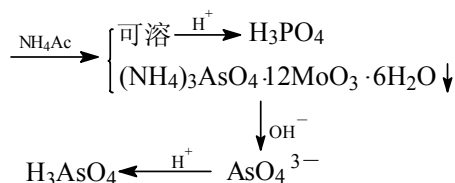
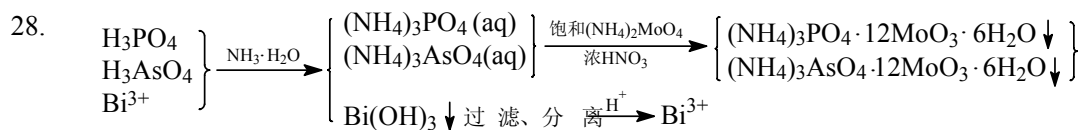
(3) 若放出气体, 不能支持燃烧的是 NH_4NO_3 : $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$



27. (1) 加入 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, $\text{Ag}^+ + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{AgNO}_2 \downarrow$ 浅黄色, 可区别 NO_3^- 和 NO_2^- 。

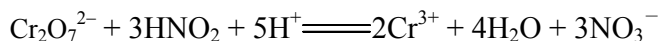
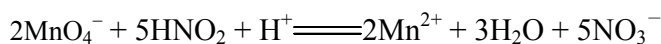
(2) 加入 $\text{KMnO}_4(\text{aq})$, 使 $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ 褪色的是亚磷酸 (H_3PO_3) 溶液。

(3) 配成溶液加 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, 有白色沉淀者原固体为氯化铵, 无白色沉淀的是硝酸铵。

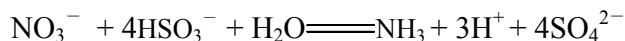


29. $-622.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 30. $0.1716 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 31. $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0.137 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 0.195 g 。

32. (1) $\text{Br}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 2\text{Br}^- + 3\text{H}^+$



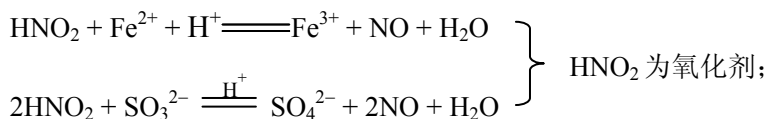
(2) $9\text{I}^- + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_3^- + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$



(3) $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (4) 1.73×10^4

33. $w_{\text{NaNO}_2} = 0.69 \text{ g}$; $w_{\text{NaNO}_3} = 2.13 \text{ g}$ 。

34. HNO_2 能氧化 Fe^{2+} 和 SO_3^{2-} , HNO_2 能还原 MnO_4^- :



$5\text{HNO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_2 是还原剂。

35. 0.744 kg (不考虑反应中 NO 的再转化)

36. $K_c = 2.29 \times 10^{-9}$; $K_p = 1.37 \times 10^{-6}$. 37. 22.6%

38. $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{H}^+](\text{可置换的}) = 0.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 溶液中 $[\text{H}^+]$ 取决于 H_3PO_4 的第一级电离, $[\text{H}^+] = 0.0352 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

39. 1.08×10^2 40. N_4S_4 , $10\text{S} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_4\text{S}_4 + 6\text{H}_2\text{S}$ 41. 1.60×10^{42}

42. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7] = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

$$[\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-]=0.12 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}; [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]=0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3};$$

$$[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}]=2.07\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}; [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]=5.32\times 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}.$$

43. A—AsCl₃, B—AgCl, C—Ag(NH₃)₂Cl, D—As₂S₃, E—K₃AsS₃, F—K₃AsO₄, G—Mg(NH₄)AsO₄, H—Ag₃AsO₄。

44. NO₂ 分子上的单电子在 σ 轨道上, 是 σ 性质的, ∴ 两个 NO₂ 分子可以“头碰头”双聚, 而 ClO₂ 上的单电子是在 π 轨道上, 是 π 性质的, π 电子只能“肩并肩”重叠, 由于 ClO₂ 中配位 O 原子的排斥作用, 而使 ClO₂ 不能双聚。

45. NF₃ 中化学键的极性与原子的极性方向相反, 所以分子的极性很小

($\mu = |\overline{\mu}_1 + \overline{\mu}_2| \rightarrow 0$), 即 NF₃ 稳定; 而 NCl₃ 中化学键的极性与原子的极性

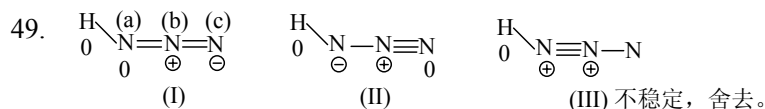


方向一致($\mu' = |\overline{\mu}'_1 + \overline{\mu}'_2|$), ∴ NCl₃ 的极性很大, 不稳定, 易爆炸。



46. N₂H₄ 是二元碱, 碱性弱于 NH₃, 还原性强于 NH₃, 热稳定性不如 NH₃。

47. $K_b=3.0\times 10^{-6}$, $K_a=3.33\times 10^{-9}$ 。

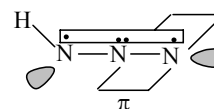


从(I)、(II)看, N_(a)—N_(b)之间的键级为 1.5, N_(b)—N_(c)的键级为

2.5, ∴ N_(b)—N_(c)的键长短于 N_(a)—N_(b)。从杂化轨道理论来看,

N₃⁻与 CO₂ 为等电子体, ∴ 中心 N_(b)原子采取 sp 杂化, 而 ∠HN_(a)N_(b)=120°, ∴ N_(a)

采取 sp²杂化, N_(c)也可看作 sp 杂化, 形成一个 π 键, 在 N_(b)—N_(c)中另外形成 Π₃⁴。



48. (1) PCl₅、PBr₅ 熔体电离, 产生自由移动的阴、阳离子, 故能导电。

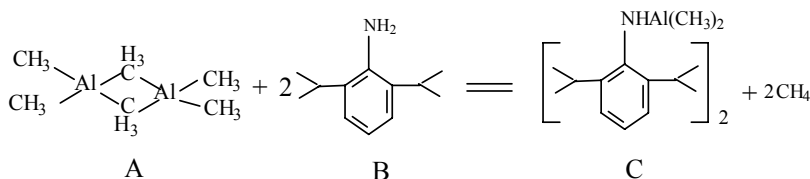
(2) 若 PCl₅ 按 PCl₅====PCl₄⁺+Cl⁻ 电离, PCl₄⁺ 是正四面体结构, 只有一种 P—Cl 键, 实验测得熔体中有两种 P—Cl 键, 故电离方式应为: 2PCl₅====PCl₆⁻+PCl₄⁺, 产生的两种离子的空间结构为正四面体 (PCl₄⁺) 和正八面体 (PCl₆⁻); PBr₅ 熔体若按 PCl₅ 方式电离, 便存在两种不同键长的 P—Br 键, 而题中信息告知 PBr₅ 熔体中只存在一种键长的 P—Br 键, 可见 PBr₅ 只能按下式电离: PBr₅====PBr₄⁺+Br⁻, PBr₄⁺ 结构与 PCl₄⁺ 相同。说明 PCl₅ 与 PBr₅ 有相同之处, 也有不同之处。

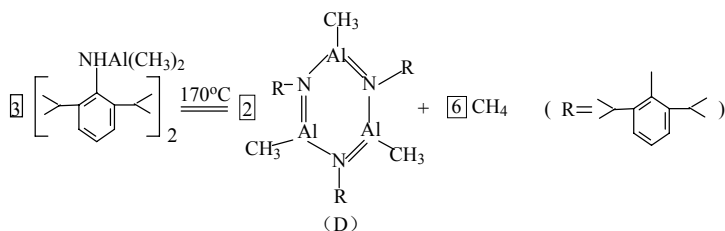
50. 3NO====N₂O+NO₂, 由于 NO₂ 可以双聚, 即 2NO₂⇌N₂O₄,

∴ 3 mol NO 形成小于 2 mol 气体, (N₂O+NO₂+N₂O₄),

∴ 最后的气体总压略小于原压的 2/3。

51. (1) A+2B====C+2CH₄





(2) 见上题中(D)。

(3) 设 B、C 混合物中 B 的质量分数为 x ，C 的质量分数为 y ，

$$\text{B 中碳的质量分数} = (12C)/(C_{12}NH_{19}) = 144.12/177.32 = 0.81277$$

$$\text{氮的质量分数} = N/(C_{12}NH_{19}) = 14.01/177.32 = 0.079010$$

$$\text{C 中碳原子的质量分数} = (14C)/(C_{14}AlNH_{24})$$

$$= 14 \times 12.01 / (14 \times 12.01 + 26.98 + 14.01 + 1.01 \times 24) = 0.72049$$

$$\text{氮原子的质量分数} = N/(C_{14}AlNH_{24})$$

$$= 14.01/233.37 = 0.060033$$

$$\therefore \begin{cases} 0.81277x + 0.72049y = 0.7371 \\ 0.079010x + 0.060033y = 6.34/100 \end{cases}$$

$$\text{解得 } x = 0.1757 = 17.57\% \quad y = 0.8248 = 82.48\%$$

52. 由 Bi 原子守恒，得： $9x + y + 2z = 24$ ；由 Cl 原子守恒，得： $5y + 8z = 28$

x 、 y 、 z 必须是正整数，则 $x = 2$ ， $y = 4$ ， $z = 1$ ， $\therefore [Bi_9^a]_2[BiCl_5^b]_4[Bi_2Cl_8^c]$ ，

$\therefore Bi^V$ 是强氧化剂，不能与 Cl^- 共存，

$\therefore Bi$ 的氯化物中 Bi 的氧化数为 +3， $\therefore b = -2$ ， $c = -2$ 。根据电荷守恒得 $a = +5$ 。

$\therefore Bi_{24}Cl_{28}$ 应写为 $(Bi_9^{2+})_2(BiCl_5^{2-})_4(Bi_2Cl_8^{2-})$ 。

53. P_4O_{10} 中有两种 P—O 键长，说明端基 P—O 键有双键性质，桥连的 P—O—P 键是单键连接。从题中得知 P_4O_{10} 中 P—O 双键与 P—O 单键之差要比 P_4S_{10} 中 P—S 双键与 P—S 单键之差要大。这说明 P=O 双键特征强于 P=S 双键特征。这是由于 O 原子的电负性大于 S 原子的电负性。O 原子对 P 原子的 3d 轨道作用，使 3d 轨道发生收缩，使得 O 原子的 2p 轨道与 P 原子的 3d 空轨道更易“肩并肩”重叠成 d—p π 键， \therefore P=O 键的双键特征比 P=S 双键特征明显，导致 P_4O_{10} 中两种 P—O 键的键长之差为 0.23Å，而在 P_4S_{10} 中两种 P—S 键的键长差为 0.13Å。

第十四章

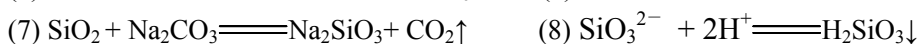
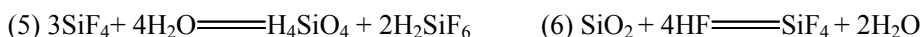
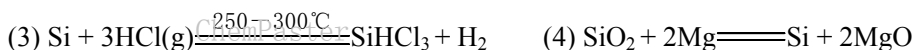
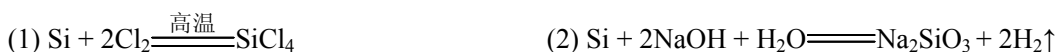
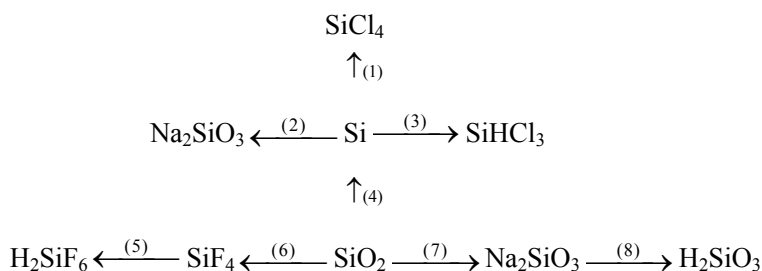
1. 金刚石中碳原子采取 sp^3 杂化, C 原子与 C 原子之间以共价键结合形成原子晶体, \therefore 金刚石的主要特征为高硬度, 高熔点, 高沸点, 不导电。石墨中碳原子采取 sp^2 杂化, 一个 C 原子与三个 C 原子以共价键连接形成层状结构, 每个 C 原子上还有一个垂直于层状平面的 p 轨道, 这些 p 轨道重叠形成离域 π 键, 其 p 电子离域在每一层上, 另外层与层之间是分子间作用力, \therefore 石墨是混合型晶体, 它的主要特征为具有润滑性, 导电性和导热性。
2. CO 与 N_2 物理性质相似之处: 具有较低的熔点和沸点, 具有相近的临界温度和临界压力:

	m.p. ($^{\circ}C$)	b.p. ($^{\circ}C$)	临界压力(atm)	临界温度($^{\circ}C$)
CO	-200	-190	36	-140
N_2	-210	-196	33	-146

化学性质相似之处: CO 与 N_2 都不助燃; 化学性质不同之处: CO 作还原剂, N_2 的还原性很差; CO 可以作为配体, 而 N_2 配位能力弱。

CO 与 N_2 分子性质之所以不同是因为: $C \equiv O:$, 在 CO 分子中 O 原子上的一对电子占有 C 原子的 2p 轨道, 增强了 C 的电子密度, \therefore C 原子的配位能力强于 N_2 ($:N \equiv N:$) 分子中的 N 原子。CO₂ 与 N₂O 相似性很小, 而差异性很大, 显然它们并不是等电子体之故。

3.



4. SiO_2 晶体属于原子晶体, 基本单元为 SiO_4 , Si 原子为四面体中心, 四个 O 原子位于正四面体的顶点, 原子之间以 $-O-Si-O-$ 共价键相连, \therefore 以固体状态存在; 而 CO_2 是直线型分子, 低温下固体 CO_2 属于分子晶体, 每个 CO_2 分子通过分子间作用力连接, 作用力很弱, 温度略微上升, 分子间作用力就被破坏而形成单个 CO_2 分子, \therefore 常温时为气态。
5. Si 原子除了 3s、3p 价轨道外, 还有 3d 空价轨道, \therefore 可以形成 SiF_6^{2-} (配位数可以大于 4), 即 $SiF_4 + 2F^- \xrightarrow{\quad} SiF_6^{2-}$, 而 CF_4 中 C 原子的配位数已达饱和 (\therefore C 原子只有 2s、2p 价轨道), 因此 CF_4 不能与 F^- 离子反应。
6. SiC 与金刚石为等电子体, Si、C 原子都采取 sp^3 杂化, 形成金刚石结构, \therefore SiC 是原子晶体, 高硬度, 可作磨砂; Al_2O_3 离子晶格能极高, \therefore 硬度也大, 故也可以作为工业用磨砂。
7. CH_4 和 CCl_4 不发生水解, 而 SiH_4 和 $SiCl_4$ 会强烈水解的原因有两条: 第一、 SiH_4 和 $SiCl_4$ 有能量较低的 3d 轨道, 能接受 H_2O 中羟基上的孤电子对, 而 CH_4 和 CCl_4 无空的 d 轨道; 第二、

	C—H	C—Cl	Si—H	Si—Cl
键能($kJ \cdot mol^{-1}$)	413.38	328.44	320.08	358.57

而 OH 的键能 $E_{(O-H)} = 462.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{(Si-Cl)}$ 的能量比 $E_{(C-Cl)}$ 的能量更接近于 $E_{(O-H)}$,

∴SiCl₄ 发生水解而 CCl₄ 不发生水解。

8. 虽然二氧化硅和水反应是吸热的，但硅胶的吸水作用是由于硅胶为多硅酸，是多孔性物质，水汽存在于多孔中，∴硅胶可以作干燥剂。

9. 因为 SnCl₄ 许多物理性质不像典型的盐，如 SnCl₄ 是无色液体，而且是许多非极性分子 (I₂、P₄、S₈ 等) 的良好溶剂，∴不能把 SnCl₄ 归为盐类。

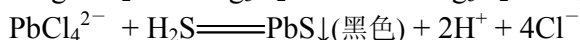
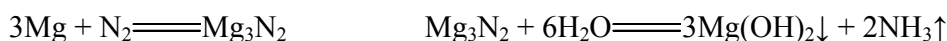
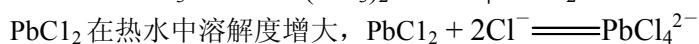
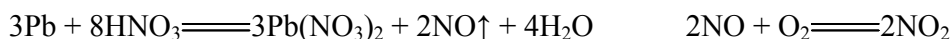
10. Sn、Pb 在 IVA 族中的下方，C、Si 在 IVA 族中的上方，∴Sn、Pb 的金属性大于 C、Si，∴Sn、Pb 比 C、Si 更易失电子，Sn、Pb 的 +2 氧化态要比 C、Si 的 +2 氧化态更稳定；Pb²⁺ 最外层是 6s² 惰性电子对，∴Pb²⁺ 更难失去电子，即 Pb²⁺ 比 Sn²⁺ 更稳定，

11. (1) PbO (2) Pb₃O₄ (Pb 的氧化数为 +8/3, 或分别为 +2、+4) (3) Pb(CH₃COO)₂

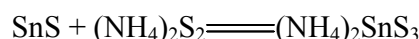
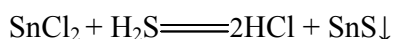
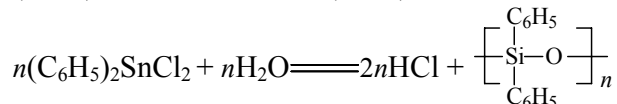
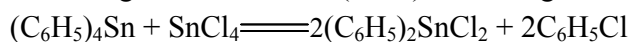
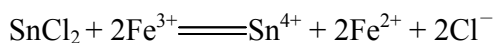
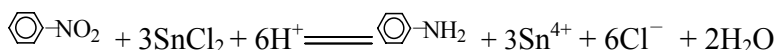
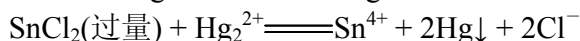
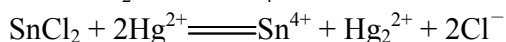
12. SnCl₂、PbSO₄ 一定存在：SnCl₂ 水解，生成 Sn(OH)Cl↓，它可溶于 HCl(aq)，SnCl₂ 也可与 I₂ 反应生成 I⁻ 离子而使淀粉溶液褪色，∴A 是 Sn(OH)Cl。



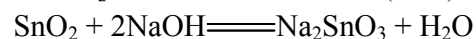
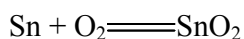
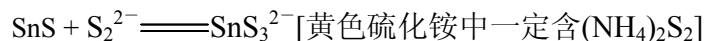
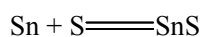
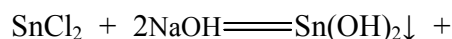
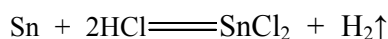
13. A—Pb(N₃)₂, B—Pb, C—N₂, D—Pb(NO₃)₂, E—NO, F—PbCl₂, G—Mg₃N₂, H—Mg(OH)₂, J—NH₃, K—PbS, L—HCl, M—S。



14. M—Sn, A—SnCl₄, B—SnCl₂, C—(C₆H₅)₄Sn, D—(C₆H₅)₂SnCl₂, E—SnS, F—(NH₄)₂SnS₃。



15. X—Sn, Y—SnS, Z—Na₂SnO₃。



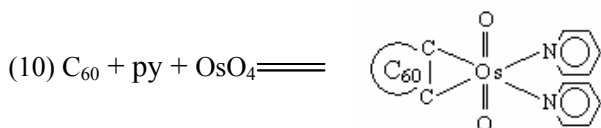
16. 取四种溶液少量分装四支试管，加入少量 HgCl₂，有黑色 Hg↓ 出现者原溶液为 SnCl₂；

另取 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 、 Na_2CO_3 溶液少量分装三支试管，分别加入过量 $\text{NaOH}(\text{aq})$ ，无沉淀产生的原溶液为 Na_2CO_3 ；有白色沉淀产生，加入过量 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 后沉淀不消失者原溶液为 MgSO_4 ；先出现白色沉淀，加入过量 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 后沉淀消失，原溶液为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

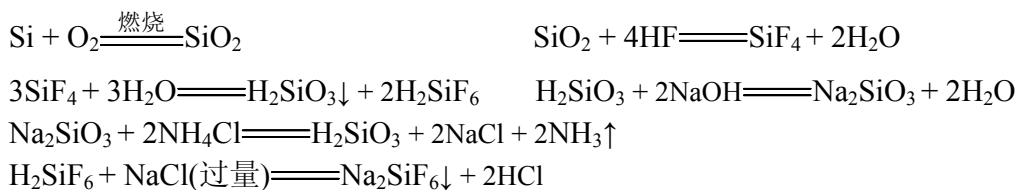
17. (1) 加入 $\text{HCl}(\text{aq})$ ，有白色沉淀者原溶液为 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ ；
 (2) 加入 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 至过量， K^+ 、 Ba^{2+} 、 AlO_2^- 、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 Na^+ 为溶液，有 NH_3 放出者，原溶液为 NH_4NO_3 ，有沉淀者为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ；
 (3) 在 K^+ 、 Ba^{2+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 Na^+ 中分别滴加 HCl ，有沉淀者为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ；加入过量 $\text{HCl}(\text{aq})$ ，再加入 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ，有白色沉淀者原溶液为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ；有黑色沉淀者原溶液为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ；
 (4) 在 K^+ 、 Ba^{2+} 、 Na^+ 中分别加入 SO_4^{2-} 离子，有白色沉淀者，原溶液为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ；
 (5) 在 K^+ 、 Na^+ 离子的溶液中分别加入 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 溶液，有沉淀者，原溶液为 KNO_3 ，无沉淀者，其原溶液为 NaNO_3 ；
 (6) 另取加碱有沉淀的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Hg^{2+} 三种溶液分装三支试管，加入 $\text{SnCl}_2(\text{aq})$ ，有黑色沉淀者，其原溶液为 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ；
 (7) 另取 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 溶液，加入 OH^- ，再不断通入 CO_2 气体，先有白色沉淀，然后消失者，其原溶液为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ，白色沉淀不消失者，其原溶液为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 。

18. $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{HF}(\text{g}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -53.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = +127.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 与 $\text{HF}(\text{g})$ 反应是放热的，而 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 与 $\text{HCl}(\text{g})$ 反应是吸热的，虽然两个反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 都小于零，但在常温下， $|\Delta_r H_m^\ominus| > T\Delta_r S_m^\ominus$ ， \therefore 在常温下，第一个反应的 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，即氢氟酸可以腐蚀玻璃，而第二个反应的 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ，即盐酸不能腐蚀玻璃（对于第二个反应而言 $\Delta_r G_m^\ominus$ 总是大于零）。

19. (1) $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{GeO}_2\downarrow + 4\text{HCl}$
 (2) $\text{GeCl}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S} \rightleftharpoons \text{GeS}_2\downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl} \quad \text{GeS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{过量}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{GeS}_3$
 (3) $\text{SnO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{熔融}} \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 (4) $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SnO}_3\downarrow + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (5) $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{浓H}_2\text{SO}_4} \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 (6) $2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 4\text{OH}^- + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Ag}\downarrow + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$
 (7) $\text{GeS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{GeS}_3$
 (8) $\text{GeCl}_4 + \text{Ge} \rightleftharpoons 2\text{GeCl}_2$
 (9) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$



20. A—Si, B— H_2 , C— SiO_2 , D— SiF_4 , E— H_2SiO_3 , F— H_2SiF_6 , G— Na_2SiO_3 , H— Na_2SiF_6 。



21. Sn—Pb 合金。合金与浓 HNO_3 共煮生成的白色 \downarrow 不溶于酸，也不溶于碱，只溶于熔融苛

性碱和热的浓盐酸，说明白色↓为β锡酸： $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{煮}} \text{H}_2\text{SnO}_3\downarrow(\beta) + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

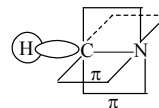
$\text{H}_2\text{SnO}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{熔融}} \text{Na}_2\text{SnO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SnO}_3 + 6\text{HCl}(\text{浓}) \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{SnCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$

滤液调至弱酸性后，加入 K_2CrO_4 有黄色沉淀，说明合金中含 Pb:

$\text{Pb} + 4\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{煮}} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \xrightarrow{\text{弱酸性}} \text{PbCrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$

22. HCN 在水溶液中是弱酸，说明 HCN 难电离成 $\text{H}^+ + \text{CN}^-$ ，也说明 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ 中的 $\text{H}-\text{C}$ 共价键强。HCN 中 C 原子采取 sp 杂化，其中一个 sp 杂化轨道与 N 原子的 sp 杂化轨道重叠成 σ 键，另一个 sp 杂化轨道与 H 原子的 1s 形成 $\text{s}-\text{sp}$ 的 σ 键，由于 $\text{s}-\text{sp}$ 杂化的重叠程度大， $\therefore \text{H}-\text{C}$ 键强，在水中难电离， $\therefore \text{HCN}$ 为弱酸。而液态 HCN 是强酸，这与 CN^- 离子可以聚合有关，根据电荷守恒，液态 HCN 中， $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] + [(\text{CN})_2^{2-}] + [(\text{CN})_3^{3-}] + \dots + [(\text{CN})_n^{n-}]$ ， $[\text{H}^+]$ 大大增加， \therefore 液态 HCN 是强酸。



23. C 原子与 N、O、F 原子形成的双原子分子显著不同点为 C 原子不存在孤电子对，N、O、F 原子上都有孤电子对，由于孤电子对的排斥，使 $\text{N}-\text{N}$ 、 $\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{F}-\text{F}$ 键能减弱， \therefore 在 N_2 、 O_2 、 F_2 中单键键能的大小次序为： $\text{N} < \text{O} < \text{F}$ ，而在 C_2 和 Si_2 中 $\text{C} > \text{Si}$ 。
24. Sn^{2+} 和 Fe^{2+} ； Pb^{2+} 和 Fe^{3+} ； $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 能共存于同一溶液；

Sn^{2+} 和 Fe^{3+} 不能共存， $\therefore \text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ ；

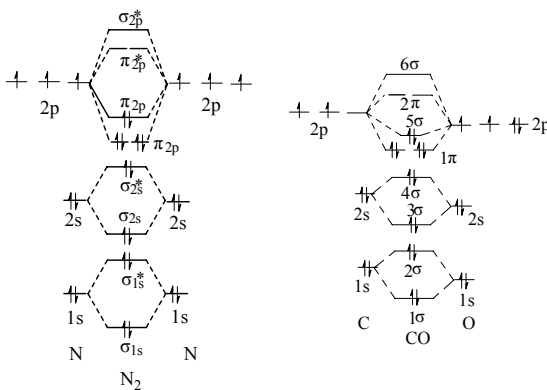
$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ 不能共存， $\therefore [\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ 有强氧化性，

$[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + [\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$

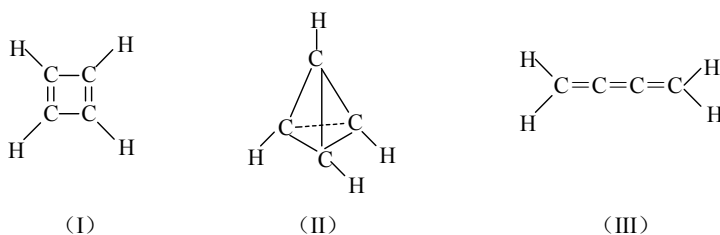
Pb^{2+} 和 $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ 不能共存，虽然 $\text{Pb}^{(II)}$ 与 $\text{Pb}^{(IV)}$ 之间不存在稳定的 $\text{Pb}^{(III)}$ ，但 Pb^{2+} 存在于酸性溶液，而 $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ 存在于碱性溶液， \therefore 它们之间发生下列反应：

$\text{Pb}^{2+} + [\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + \text{PbO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

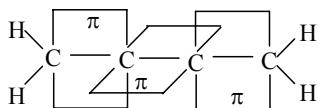
25. CO 和 N_2 在性质上不同的解释见第 2 题答案。



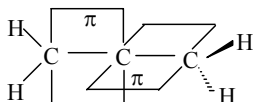
- 26.



(I) 不稳定, 因为其 π 电子数=4, 不符合 $4n+2$ 规则; (II) 不稳定, 其中每个 C 原子 sp^3 杂化, 理应 $\angle CCC=109^\circ 28'$, 但三元环中的 $\angle CCC$ 远小于 $109^\circ 28'$, 环中存在张力, 不稳定。(III) 中两端的两个碳原子是 sp^2 杂化, 中间两个碳原子是 sp 杂化, 成键为:

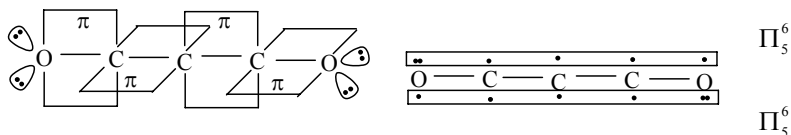


同系物 C_3H_4 中两端的两个碳原子是 sp^2 杂化, 中间碳原子是 sp 杂化, 成键为:

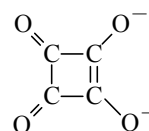


27. (1) C_3O_2 (线型): $O=C=C=C=O$, 每个碳原子采取 sp 杂化, 每个 O 原子 sp^2 杂化。

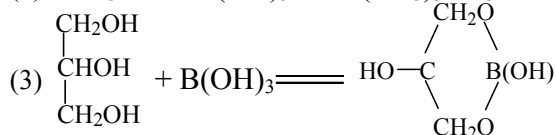
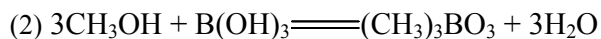
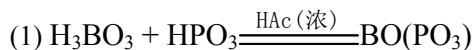
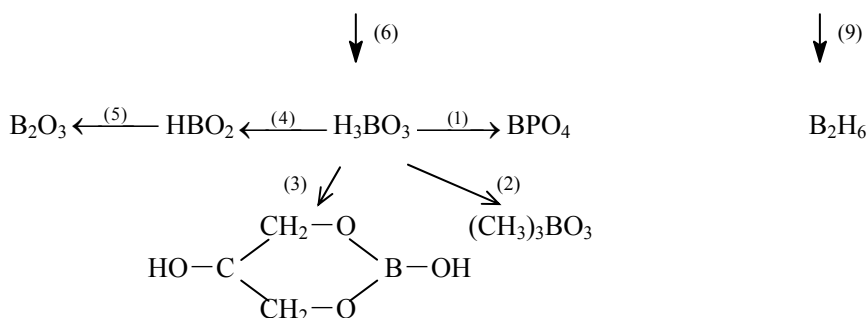
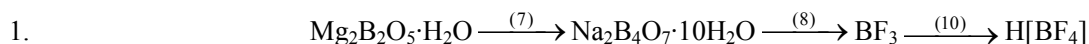
或可看作 C、O 原子都采取 sp 杂化, 形成两个 Π_5^6 。

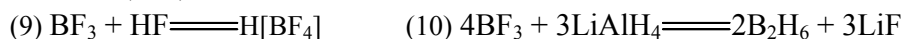
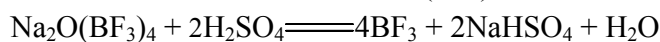
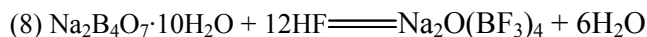
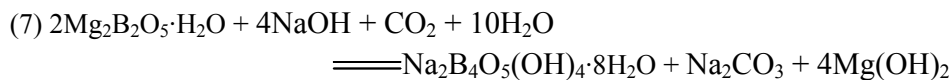
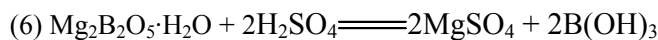
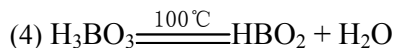


(2) $C_4O_4^{2-}$ (环状): 每个 C 原子采取 sp^2 杂化, 其中两个碳原子未参与杂化的 $2p$ 轨道分别与两个 O 原子的 $2p$ 轨道“肩并肩”形成 π 键, 另外两个碳原子未参与杂化的 $2p$ 轨道相互“肩并肩”重叠成 π 键。



第十五章





2. (1) 缺电子化合物: 对于 IIIA 族元素, 形成 +3 氧化态的共价化合物时, 原子的外层电子结构为 $(ns)^2(np_x)^2(np_y)^2(np_z)^0$, 即为 6 电子结构, 如 BF_3 、 AlCl_3 等, 有一个空的 np_z 轨道, 象这样的共价化合物称为缺电子化合物。

- (2) 三中心键: a. $3c-2e$ 键: 例如 $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{B} & \text{B} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ 中的 $\text{B}-\text{B}$ 氢桥键, 是两个 B 原子的 sp^3 杂化轨道与 H 原子的 1s 轨道重叠, 形成 $3c-2e$ 键。

b. $3c-4e$ 键: 如 XeF_2 中 Xe 与 2 个 F 原子形成 $(\sigma)^2(\sigma^{\text{non}})^2(\sigma^*)^0$ 的超共价键。

c. 三中心离域 π 键: 例如 CO_2 中有两个 Π_3^4 。

3. B_2H_6 的结构式为 $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{B} & \text{B} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$, B 原子采取 sp^3 杂化, 分子中有 B-H σ 键和 $\text{B}-\text{B}$ 氢桥键。

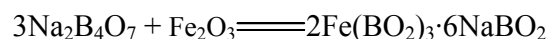
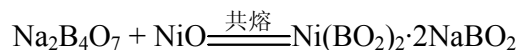
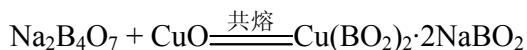
4. $\cdot\cdot\text{BN}$ 和 BP 都可以看作 C_2 的等电子体, $\cdot\cdot\text{B}$ 原子、N 原子、P 原子都可以采取 sp^2 杂化, 形成层状结构, N 原子、P 原子上的孤电子对占有 B 原子的 2p 空轨道, 形成 π 键, 该 π 电子与石墨中的 π 电子不同, 不是离域的, $\cdot\cdot\text{BN}$ 、 BP 不导电。

5. 硼酸晶体形成鳞片状是由于 H_3BO_3 中的 B 原子采取 sp^2 杂化, 每个 B 原子与三个氧原子连接, $\angle\text{OBO}=120^\circ$, 每个氧原子与另一个 H_3BO_3 中的 H 原子以氢键连接起来, 成为片状结构。晶体中的硼酸分子是用氢键和分子间的作用力结合在一起的。

6. 硼酸没有象磷酸那样的酸式盐, $\cdot\cdot$ 硼酸为一元弱酸, $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$, $\cdot\cdot\text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{NaB}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}$, 即硼酸与碱只形成正盐而不形成酸式盐。

7. 由于盐酸和醋酸的酸性强于碳酸, $\cdot\cdot$ 它们能把碳酸盐中的 H_2CO_3 置换出来, 但硼酸的酸性弱于 H_2CO_3 , 不能置换出 H_2CO_3 , 故不能溶解难溶的碳酸盐。

8. 硼砂在高温情况下可以溶解金属表面的氧化物, 以清洗金属的表面:



9. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热时会发生水解: $2[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}](\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,

$\cdot\cdot$ 不能用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水制备无水 AlCl_3 。

10. Al_2S_3 一遇水会发生强烈水解, $\cdot\cdot$ 当 Al^{3+} 与 S^{2-} 离子在溶液中相遇时发生双水解, 分别生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2S , 而不能获得 Al_2S_3 。 $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$

11. 通常情况下, 铝表面有一层致密的氧化层, 阻碍金属铝与水的反应, 而在碱溶液中, 此层氧化膜可溶于碱, 然后 Al 与 H_2O 反应, 很容易取代出氢气来。

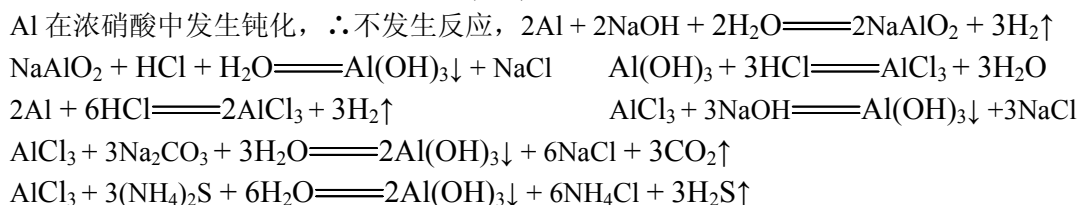
12. (1) $-423.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (2) $-596.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (3) $+44.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 此反应是吸热反应,

⊕

且 $\Delta rS_m \rightarrow 0$, \therefore Al 不能把 MgO 还原到 Mg。

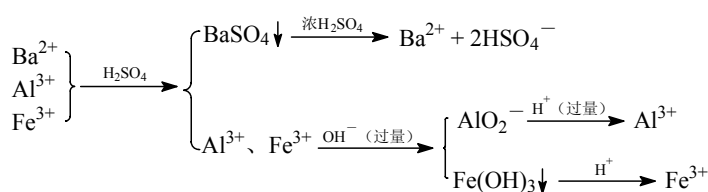
13. 铟的氯化物中有一种分子式为 InCl_2 , 其实质为 $2\text{InCl}_2 \longrightarrow \text{In}^{(I)}[\text{In}^{(III)}\text{Cl}_4]$, \therefore InCl_2 中含有 $\text{In}^{(I)}$ 和 $\text{In}^{(III)}$ 的混合氯化物。
14. Tl 的原子核外电子构型为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$, \therefore 形成 $\text{Tl}^{(III)}$ 不仅失去 $6p^1$ 上一个电子, 还失去 $6s^2$ 上 2 个电子, $6s^2$ 是惰性电子对, 失去它需要很高的能量, \therefore $\text{Tl}^{(III)}$ 不稳定, 是强氧化剂, 而 I^- 、 S^{2-} 都是还原剂, 它们之间发生氧化还原反应, 生成 TlI 、 Tl_2S 而不能制得 TlI 和 Tl_2S_3 。
15. 虽然 TlI 与 KI 是同晶型, Tl^+ 和 K^+ 有类似的离子半径, 预期 TlI 和 KI 有相近的水合能和溶解熵, 但由于 Tl^+ 和 I^- 之间的极化和附加极化作用强于 K^+ 和 I^- 离子之间的极化和附加极化作用, \therefore TlI 很难以 Tl^+ 和 I^- 离子状态溶于水中。
16. Tl 是 IIIA 族元素, \therefore Tl 单质与金属铝有某些相似性, 都有金属通性, 都可溶于稀酸而放出氢气; $\text{Tl}^{(I)}$ 又与 IA 族 M^+ 相似, 如 TlOH 与 MOH 都是强碱, 都能从空气中吸收 H_2O 或 CO_2 并能腐蚀玻璃。
17. (1) 通入 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, 得沉淀 SnS 、 Sb_2S_3 、 PbS 和 Bi_2S_3 , 仍是溶液的为 K_2SO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
 (2) 取 K_2SO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分装两支试管, 缓慢加入 $\text{NaOH}(\text{aq})$, 再加入过量 $\text{NaOH}(\text{aq})$, 产生白色沉淀, 然后白色沉淀消失者, 原溶液为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 无现象者为 K_2SO_4 ;
 (3) 在四种硫化物沉淀中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{aq})$, 沉淀溶解者为 Sb_2S_3 , 则原溶液为 SbCl_3 ,
 $\therefore \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{S}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{SbS}_3^{3-}$;
 (4) 再加入多硫化铵 (aq) , 沉淀溶解者原溶液为 SnCl_2 , $\therefore \text{SnS} + \text{S}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{SbS}_3^{2-}$;
 (5) 分别在 PbS 和 Bi_2S_3 中加入浓硝酸, 沉淀消失的为 PbS , 原溶液为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,
 $\therefore \text{PbS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+} + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$; 由于 Bi_2S_3 溶解度非常小, 浓硝酸不能使之溶解, \therefore 原溶液为 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 。

18. A—Al, B— H_2 , C— NaAlO_2 , D— $\text{Al}(\text{OH})_3$, E— AlCl_3 。

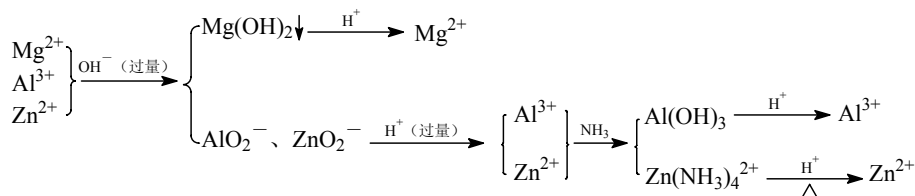


19. $447 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

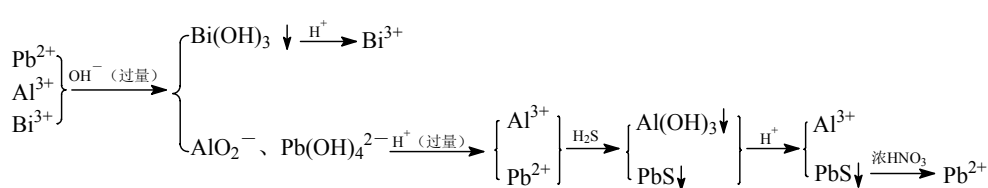
20. (1)



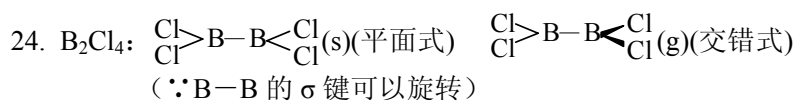
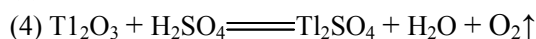
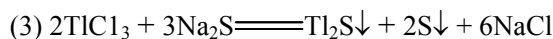
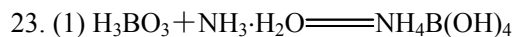
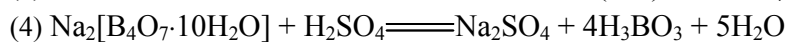
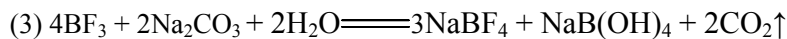
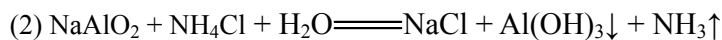
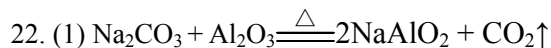
(2)



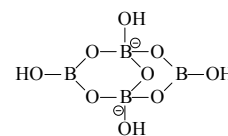
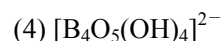
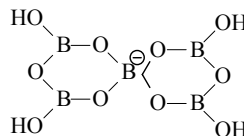
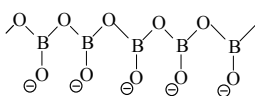
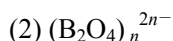
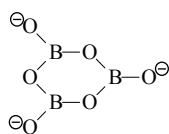
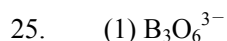
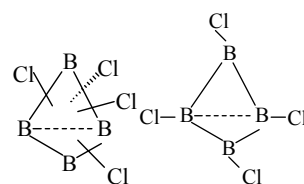
(3)



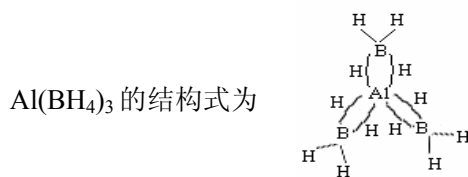
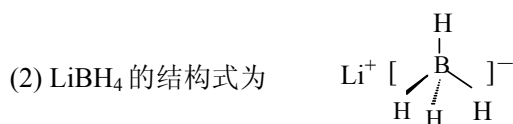
21. (1) pH=7 (考虑水电离); (2) 不考虑偏铝酸根水解, 当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 完全溶解, 而 NaOH 不过量时溶液的 pH=7, $[\text{NaOH}]=10/20=0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。



B_4Cl_4 : B_4 组成正四面体, Cl 原子可以有两种连接法, 一种是 Cl 原子为面桥基, 一种是 Cl 原子为端基。

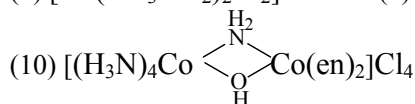


26. (1) NaBH_4 中 Na^+ 与 BH_4^- 属于离子型化合物, $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 属于离子—共价型化合物 (主要倾向于共价型), $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 属于共价型化合物。



第十六章

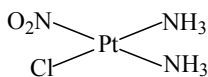
1. (1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (3) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
 (4) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ (5) $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (6) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$
 (7) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ (8) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Mn}(\text{CN})_4]_3$ (9) $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$



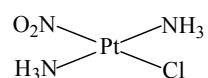
2. (1)二氨合银(I)离子 (2)六水合铁(III)离子 (3)四氯合铜(II)离子
 (4)三(乙二胺)合铂(II)离子 (5)一氯·一硝基·四氨合钴(III) (6)硫酸一溴·五氨合钴(III)
 (7)六硝基合钴(III)酸钠 (8)六氰合钴(III)酸六氨合铬(III)
 (9)五羰基合铁(0) (10)氯化一亚硝酸根·五氨合钴(III)
 (11)二(μ -羟基)二[一氯·三氨合钴(III)]离子 (12)链- μ -氯·二氯合铜(II)酸根离子
3. (1)、(4)、(5)、(8)不符合 EAN 规则, (2)、(3)、(6)、(7)符合 EAN 规则。

4. (1) $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (2) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (3) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (4) $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})$ 、 $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ 、 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
 (5) $\text{Re}_2\text{O}_7 + 17\text{CO} \rightleftharpoons \text{Re}_2(\text{CO})_{10} + 7\text{CO}_2$ (6) $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{CO} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{CO} \end{array} + 7\text{CO}_2$

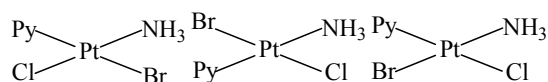
5. (1) (2)



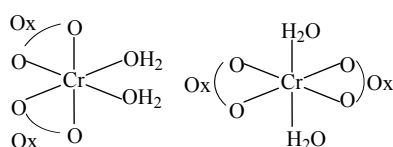
(cis)



(trans)

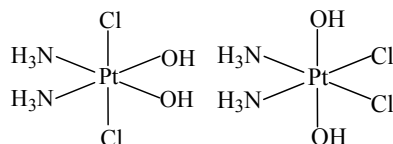
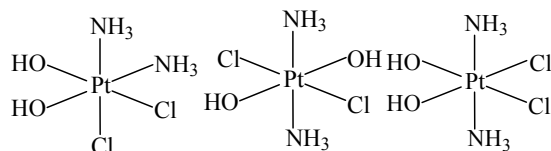


- (3) (4)



(cis)

(trans)

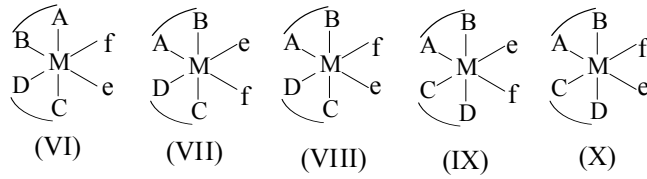


6. (1) (2) (3) (4)

7. (1) $[\text{Ma}_3\text{def}]$

(I)有旋光异构体, (II)、(III)、(IV)无旋光异构体, 所以立体异构体为 5(1)。

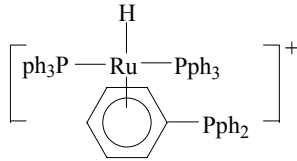
- (2) $[\text{M}(\text{AB})(\text{CD})\text{ef}]$



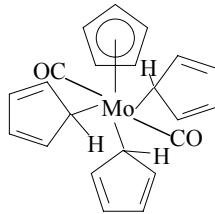
每一种几何异构体都有旋光性，所以立体异构体为 20(10)。

8. (5)、(7)为电离异构；(3)、(5)为键连异构；(4)、(6)为溶剂合异构(Py 为溶剂)；(1)、(2)、(8)为聚合异构；(1)、(8)和(9)、(10)为配位异构。

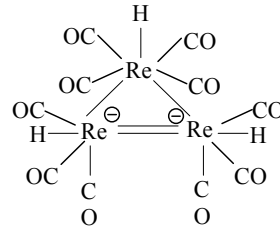
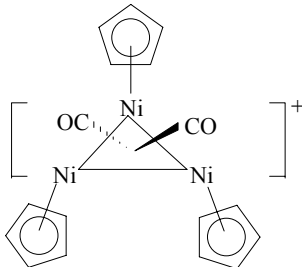
9. (1) (2)



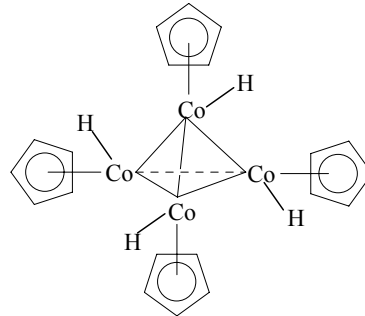
(3)



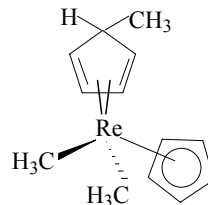
(5)



(4)



(6)



10. 红色化合物为 $\text{Co}[(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ ，溴化一硫酸根·五氨合钴(III)；

紫色化合物为 $\text{Co}[(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ ，硫酸一氯·五氨合钴(III)。



11. 在正八面体场中：

	Fe(II)	Fe(III)	Cr(II)	Mn(II)	Ni(II)
高自旋	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$
低自旋	$(t_{2g})^6(e_g)^0$	$(t_{2g})^5(e_g)^0$	$(t_{2g})^4(e_g)^0$	$(t_{2g})^5(e_g)^0$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$

12. $[\text{NiA}_4]^{2-}$ 是平面四方， $[\text{NiA}_4]^{2-}$ ， d_{sp^2} 杂化，未成对

电子数为零。 $[\text{NiB}_4]^{2-}$ 是四面体， $[\text{NiB}_4]^{2-}$ ， sp^3 杂化，

未成对电子数为 2。

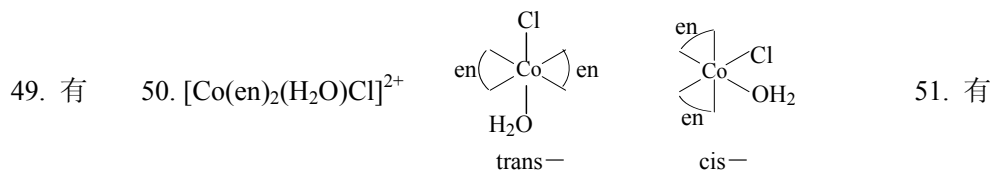
13. (1) $(t_{2g})^3(e_g)^0$, 有三个未成对电子; (2) $(t_{2g})^3(e_g)^0$, 有三个未成对电子。
14. (1) Al^{3+} 形成的配合物离子性占主导地位, $\therefore F^-$ 与 Al^{3+} 形成的配离子更稳定;
 (2) Pd^{2+} 成的配合物共价性占主导地位, 或 Pd^{2+} 是软酸, 与软碱 RSH 成更稳定的配合物;
 (3) 吡啶中 N 原子上的孤电子对参与离域 π 键 , 使其碱性弱于 NH_3 , $\therefore Cu^{2+}$ 与 NH_3 形成更稳定的配合物;
 (4) Hg^{2+} 是软酸, 与 Br^- 形成更稳定的配合物;
 (5) NH_2CH_2COOH 为双齿配体, CH_3COOH 一般为单齿配体, 即使 CH_3COOH 为双齿配体, 由于形成不稳定的四元环 , $\therefore Cu^{2+}$ 与 NH_2CH_2COOH 形成更稳定环状配合物。
15. (1) Co^{3+} 的电荷高于 Co^{2+} , Co^{3+} 的配合物获得的 CFSE 大, $\therefore Co^{3+}$ 的配合物更稳定;
 (2) Zn^{2+} 离子半径小于 Ca^{2+} 离子半径;
 (3) Ni^{2+} 为 $3d^8$ 电子构型, 而 Mg^{2+} 为 $2s^22p^6$ 电子构型, Ni^{2+} 形成的配离子所获得的 CFSE 要大, $\therefore Ni^{2+}$ 的配合物更稳定;
 (4) Zn^{2+} 为 $3d^{10}$ 电子构型, CFSE=0, Cu^{2+} 为 $3d^9$ 电子构型, CFSE \neq 0, Cu^{2+} 配合物更稳定。
16. $CaC_2O_4 + H_2Y^{2-} \xrightleftharpoons{K} CaY^{2-} + H_2C_2O_4$, $CaY^{2-} K_f \geq 1$, 平衡右移, CaC_2O_4 不断溶解。
17. CN^- 是强场配体, 使 Ni^{2+} 的 $3d^8$ 电子发生重排, Ni^{2+} 可以采取 dsp^2 杂化, 所以 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 的空间构型为平面四方(严格来说为畸变平面四方); H_2O 配体不能使 Ni^{2+} 的 $3d^8$ 电子发生重排, $\therefore Ni^{2+}$ 只能采取 sp^3 杂化, 故 $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$ 为正四面体几何构型。
18. $[Ag(NH_3)_2]^+$ 的 $p\beta=7.2$, 即 $K_{不稳}=10^{-7.2}$, $[Ag(en)]^+$ 的 $p\beta=6.0$, 即 $K_{不稳}=10^{-6.0}$, 从数据来看 $[Ag(en)]^+$ 不如 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 稳定, 这是由于在 $[Ag(en)]^+$ 中 en 双齿配体与中心 Ag^+ 形成的环中存在着张力, 使之不稳定。
19. SCN^- 体积大, 空间位阻效应大, $\therefore [Co(SCN)_6]^{4-}$ 在水溶液中不稳定, $[Co(SCN)_6]^{4-}$ 的稳定常数比 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 小, 但在酸性溶液中, 既有 $[Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H^+ \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_4^+$, 又有 $4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 2H_2O$, \therefore 在酸性条件下, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 不能存在, 而 $[Co(SCN)_6]^{4-}$ 与 H^+ 难反应, \therefore 稳定。

20.

配离子	内轨或外轨	杂化成分	空间结构
$Ni(NH_3)_4^{2+}$	外轨	sp^3	Td
$Ni(CN)_4^{2-}$	内轨	dsp^2	Sq
$Zn(CN)_4^{2-}$	外轨	sp^3	Td
$Ag(NH_3)_2^+$	外轨	sp	直线
FeF_6^{3-}	外轨	sp^3d^2	Oh
$Mn(H_2O)_6^{2+}$	外轨	sp^3d^2	Oh
$AuCl_4^-$	内轨	dsp^2	平面四方
$PtCl_4^{2-}$	内轨	dsp^2	平面四方
$Fe(CN)_6^{4-}$	内轨	d^2sp^3	八面体
$Co(CN)_6^{3-}$	内轨	d^2sp^3	八面体

21. $[Mn(CN)_6]^{3-}$ 为正八面体, $[MnBr_4]^{2-}$ 为正四面体。
22. CN^- 配体是强场, $\therefore \Delta_0 > p$, 在 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 中, Fe^{2+} 的电子排布为 $(t_{2g})^6(e_g)^0$, 故为反磁性的。 H_2O 是弱场, $\therefore \Delta_0 < p$, 在 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 中, Fe^{2+} 的电子排布为 $(t_{2g})^4(e_g)^2$, 故为顺磁性的。
23. Mn^{2+} 的电子排布为 $3d^5$, 在八面体强场中排布成 $(t_{2g})^5(e_g)^0$, 只有一个单电子, $\therefore \mu=1.73$ B.M.; 在八面体弱场中排布成 $(t_{2g})^3(e_g)^2$, 有五个单电子, $\therefore \mu=5.9$ B.M.。

24. Fe(II), Mn(III)。
25. 配体的光化学序列为: $\text{en} > \text{H}_2\text{O} > \text{Br}^-$, $\therefore \Delta_{\text{o(en)}} > \Delta_{\text{o(H}_2\text{O)}} > \Delta_{\text{o(Br}^-)}$, 吸收光的波长 $[\text{MBr}_6]^- > [\text{M(H}_2\text{O)}_6]^{2+} > [\text{M(en)}_3]^{2+}$, 即 $[\text{MBr}_6]^-$ 为蓝色, $[\text{M(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ 为绿色, $[\text{M(en)}_3]^{2+}$ 为红色。
26. $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$ 的 $\Delta_0 = 22900 \text{ cm}^{-1}$, 吸收蓝光, 本身应为黄色; $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ 的 $\Delta_0 = 17400 \text{ cm}^{-1}$, 吸收黄绿光, 本身应为紫色。
27. Mn^{2+} , Sc^{3+} , Cu^+ , Hf^{4+} 的水合离子是无色的。 $\therefore \text{Sc}^{3+}$, Hf^{4+} 的电子构型为 $(n-1)d^0$, Cu^+ 的电子构型为 $3d^{10}$, Mn^{2+} 的电子排布为 $(t_{2g})^3(e_g)^2$, 不会发生 d—d 电子跃迁, 所以是无色。
28. (1) $\Delta > P$ 时, $d^8: (t_{2g})^6(e_g)^2$, $d^4: (t_{2g})^4(e_g)^0$, $d^6: (t_{2g})^6(e_g)^0$;
(2) $\Delta < P$ 时, $d^8: (t_{2g})^6(e_g)^2$, $d^4: (t_{2g})^3(e_g)^1$, $d^6: (t_{2g})^4(e_g)^2$ 。
29. $2.44 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
30. 对于酸碱机理: $K = [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^3 = K_{\text{sp}}^2 K_{\text{a}_1}^3 K_{\text{a}_2}^3 / K_{\text{w}}^6 = 5.65 \times 10^{-5}$
- 对于配位机理: $K' = [\text{H}^+]^6 [\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^6 = K_{\text{sp}}^2 K_{\text{a}_1}^6 K_{\text{a}_2}^6 / (K_{\text{w}}^6 \cdot K_{\text{d}}^2) = 2.63 \times 10^{19}$, \therefore 应按配位机理进行。
31. 1.09 mol 32. $0.049 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 33. 2.76×10^{12}
34. (1) 0.95 V (2) 1.35 V (3) -0.58 V (4) 0.972 V
35. 有 36. 无卤化物沉淀 37. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 38. 无
39. 不能 40. 5.75×10^2 41. -0.835 V 42. +0.134 V
43. 不能
44. $[\text{Ag(NO}_2)_2]^- = 8.87 \times 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{NO}_2]^- = 0.2 \text{ M}$; $[\text{CN}^-] = 1.77 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[\text{Ag(CN)}_2]^- = 0.1 \text{ M}$ 。
45. 1.25 46. -0.245 V 47. 产生 NiS 和 CoS 沉淀。
48. $[\text{Co(CN)}_6]^{4-} = [\text{Fe(CN)}_6]^{3-} = 8.2 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-} = [\text{Co(CN)}_6]^{3-} = 0.1 \text{ M}$ 。



52. $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$, $[\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Ni(CO)}_4]$ 稳定; $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{AlH}_6]^{3-}$ 不稳定。
53. (1) 向左 (2) 向右 (3) 向左 (4) 向右 (5) 向右
54. Pt^{4+} 是软酸, 所以与 SCN^- 中的 S 原子配位。
56. (1) Fe^{2+} : $3d^6 (t_{2g})^4(e_g)^2$ CFSE = $-4Dq$; Mn^{2+} : $3d^5 (t_{2g})^3(e_g)^0$ CFSE = 0;
 Mn^{3+} : $3d^4 (t_{2g})^3(e_g)^1$ CFSE = $-6Dq$; Co^{2+} : $3d^7 (t_{2g})^5(e_g)^2$ CFSE = $-8Dq$
- (2) Fe^{2+} : CFSE = $-4Dq + p$; Mn^{2+} : CFSE = 0;
 Mn^{3+} : CFSE = $-6Dq$; Co^{2+} : CFSE = $-8Dq + 2p$ 。
57. AlF_3 是离子型化合物, 在 HF(l) 中溶解度小, 是由 HF(l) 的自偶电离程度小造成的。加入 NaF 后, $\text{AlF}_3 + 3\text{NaF} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{AlF}_6$, 使 AlF_3 变成 AlF_6^{3-} 而溶解在 HF(l) 中; 通 BF_3 后可能 $\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{AlF}_3 \downarrow + 3\text{BF}_4^-$, AlF_3 重新析出, 也可能 $2\text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{BF}_2^+ + \text{BF}_4^-$, 而 BF_2^+ 与 AlF_6^{3-} 形成 $(\text{BF}_2)_3^+(\text{AlF}_6)^{3-}$ 的沉淀。
58. 当配体给出电子对, 与中心体形成 σ 配键时, 如果中心体的某些 d 轨道有孤对电子, 而配体有空的 π 分子轨道(如 CO 分子轨道中有空的 π^* 反键轨道)或空的 p、d 轨道(如 P(Ph)_3 的磷原子上有空的 3d 轨道), 而且又满足轨道重叠的对称性要求, 则中心体上的孤电子

也可以反过来给予配体，这种配键称为反馈 π 键。

乙烯和乙烷的混合气体通过银盐溶液之所以能够分离，是因为乙烯与 Ag^+ 离子生成了稳定的配离子的缘故。乙烯分子轨道中有充满电子的 $\pi_{(2p)}$ 成键轨道和空的 $\pi^*_{(2p)}$ 反键轨道，而 Ag^+ 离子的外层电子结构为 $4d^{10}5s^0$ ，当 Ag^+ 离子与乙烯结合时，乙烯的占有电子的 π 轨道和 Ag^+ 离子的 $5s$ 空轨道重叠，乙烯上的 π 电子进入 Ag^+ 离子的 $5s$ 轨道形成 σ 配键，同时 Ag^+ 离子的占有电子的 $4d$ 轨道和乙烯分子轨道中的空的 π^* 反键轨道重叠，电子从 Ag^+ 离子的 d 轨道进入乙烯的 π^* 反键轨道，形成了反馈 π 键。

59. (1) 4; (2) $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ 中，乙二胺环中存在张力，这是由 John-Teller 畸变引起；(3) 顺式。
60. Cr^{3+} 与 Pt^{2+} 相比， Cr^{3+} 电荷高、半径小， $\therefore \text{Cr}^{3+}$ 的酸度要比 Pt^{2+} 硬，因此 Cr^{3+} 与 SCN^- 离子中的 N 原子配位， Pt^{2+} 与 SCN^- 离子中的 S 原子配位。

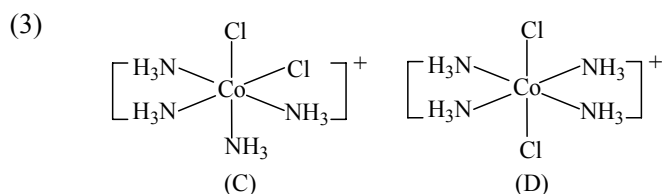
61. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 是 antimagnetism, $\therefore \text{Ni}^{(0)}$ 的价电子由 $3d^8 4s^2 \longrightarrow 3d^{10} 4s^0$, $\text{Ni}^{(0)}$ 采取 sp^3 杂化， $\therefore \text{Ni}(\text{CO})_4$ 是正四面体。由于 $\text{Ni}^{(0)}$ 与 CO 的相互作用除了有 $\text{Ni} \leftarrow \text{CO}$ 的 σ 配键外，还有 $\text{Ni} \rightarrow \text{CO}$ 的反馈 π 键，增强了 $\text{Ni}-\text{C}$ 之间的成键， \therefore 实验测得的四羰基镍中的 $\text{Ni}-\text{C}$ 键的键长要比由理论推测的值约短 20%。

62. 由 61 题知 Ni 与 CO 除了 σ 配键外，还有反馈 π 键， \therefore 配体必须有 π^* 空轨道或 $(n-1)d$ 空轨道， PF_3 和 SbCl_3 都有 $3d$ 、 $4d$ 空轨道， \therefore 可取代 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中的 CO； NCl_3 中 N 原子无 d 空轨道， PF_5 和 SbCl_5 无孤电子对，连 σ 键都不形成， \therefore 都不能取代 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中的 CO。

63. \therefore 膦和肟都能与低氧化态的过渡元素形成反馈 π 键而稳定，胺由于不存在 d 空轨道，所以没有反馈 π 键形成，不如前者稳定。

64. (1) A— $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{Cl}$ ；B—C 和 D 的混合物；

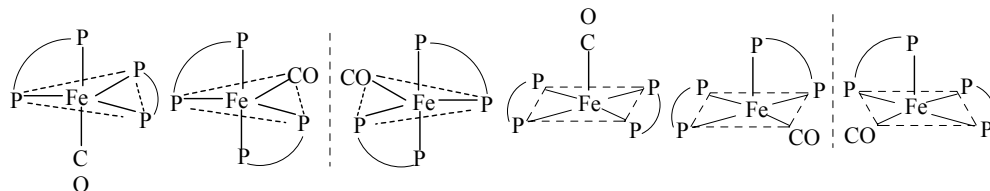
(2) C 为顺式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ，有极性；D 为反式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。 \therefore 紫色的 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 可拆分，必定是顺式的，或者从色谱柱来看，顺式极性大，与色谱柱结合牢固，后洗涤出来，先洗淋出来的是无极性的反式配合物；



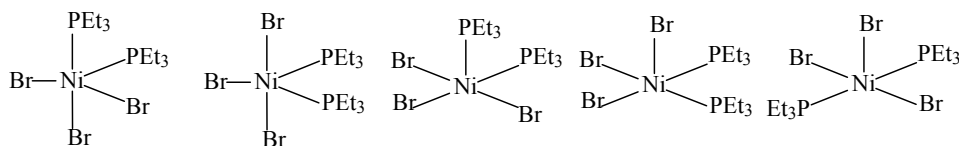
(4) 目的是洗去 B 中的 D，获得纯的 C；浓盐酸使绿色化合物 D 沉淀出来；

(5) 顺—反异构体转化。

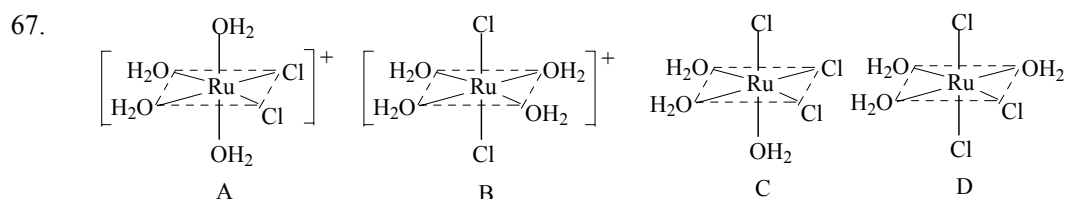
65.



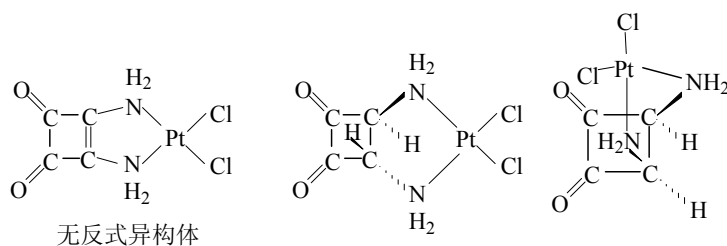
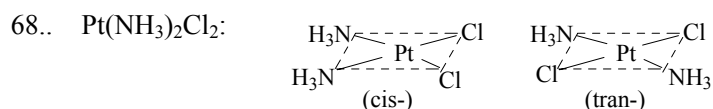
66. $\therefore \text{Ni}^0$ 的电子构型为 $3d^8 4s^2$, $\therefore \text{Ni}^{3+}$ 的电子构型为 $3d^7 4s^0$, 肯定有单电子，应为顺磁性；该分子有极性， \therefore 对称性构型应舍去，由于它难溶于水而易溶于苯， $\therefore \text{Ni}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{Br}_3$ 不存在外界，即 Ni^{3+} 是五配位的，几何构型为三角双锥和四方锥型。



它们都有对称面，所以都不存在对映体。



若 C 为面式—RuCl₃(H₂O)₃，由于三个 Cl⁻ 离子在等边三角形上，完全处于等价位置，失去任何一个 Cl⁻ 离子，都得到顺式—RuCl₂(H₂O)₄⁺，所以 A 一定是顺式—RuCl₂(H₂O)₄⁺；对于 D 而言，由于 Cl⁻ 离子的反位效应大于 H₂O，所以 H₂O 取代 Cl⁻ 离子时，先要取代 Cl⁻ 离子对位的那个 Cl⁻ 离子，故也得到顺式—RuCl₂(H₂O)₄⁺。



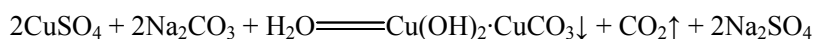
第十七章

1. (1) $2\text{Cu} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 2\text{NaCu}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$
- (2) $3\text{Ag}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3(\text{浓}) \xrightarrow{\quad} 6\text{AgNO}_3 + 2\text{NO}\uparrow + 3\text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- (3) $2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + 4\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\quad} \text{Ag}_2\text{S} + 4\text{S}\downarrow + 4\text{SO}_2\uparrow + 3\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$
或 $2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\quad} \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{HS}_2\text{O}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- (4) $2\text{AuCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{\quad} 2\text{Au} + 3\text{O}_2 + 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$
- (5) $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) \xrightarrow{\quad} 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 3\text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$

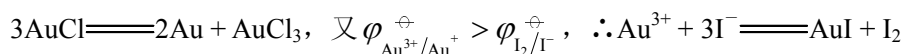
2. 固态时 Cu(I) 比 Cu(II) 稳定，是因为 $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^+$ 的 I_1 小于 $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$ 的 $I_1 + I_2$ ，而 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 比 $\text{Cu}^+(\text{aq})$ 稳定是由于 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 的 $\Delta_h H_m^\ominus$ 大于 $\text{Cu}^+(\text{aq})$ 的 $\Delta_h H_m^\ominus$ 。

3. 不能得到 CuCO₃，而是得到 Cu₂(OH)₂CO₃ 沉淀。

$\because K_{\text{sp}, \text{Cu}(\text{OH})_2}$ 与 $K_{\text{sp}, \text{CuCO}_3}$ 相差不大，



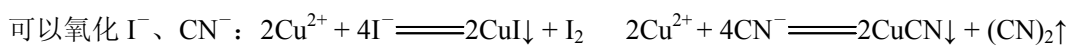
4. $\because \varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\ominus = +1.691 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^\ominus = +1.29 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\ominus > \varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^\ominus$, $\therefore \text{Au}^+$ 可以发生歧化, 即



5. $2\text{Al} + 3\text{Ag}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{Ag} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$

$\varphi_{\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}}^\ominus = -2.30 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}}^\ominus = -0.71 \text{ V}$, $\therefore \text{Al}$ 可以作还原剂把 Ag_2S 还原到 Ag 。

6. 由于 $\text{CuI}\downarrow$ 、 $\text{CuCN}\downarrow$ 的形成, $[\text{Cu}^+]$ 减少, 使得 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ 升高, 即 Cu^{2+} 离子的氧化性增强,



由于 $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{+0.15\text{V}} \text{Cu}^+ \xrightarrow{+0.52\text{V}} \text{Cu}^0$, 即 $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus > \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus$, $\therefore \text{Cu}^+$ 能发生歧化反应,

因此 Cu_2SO_4 一遇水就会变成 CuSO_4 和 Cu 。

7. $\text{Cu}(\text{I})$ 的卤化物中只有 CuF 溶于水, 而 $\text{Cu}^+(\text{aq})$ 会发生歧化, $\therefore \text{CuF}$ 在水中不存在, 而 CuF_2

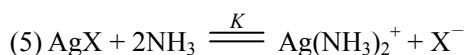
稳定存在; CuI 不溶, $\therefore \text{CuI}$ 不会发生歧化而存在。 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^\ominus > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$, $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} + \text{I}_2$, $\therefore \text{CuI}_2$ 不存在。

8. (1) 由于 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 是蓝色, 而 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 是黄色的, $\therefore \text{CuCl}_2$ 的稀溶液以 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 为主, 呈蓝色。加入浓 HCl 后, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 浓度增大, 蓝、黄混合成为绿色。

(2) 由于 $K_{\text{sp,CuCl}} = 1 \times 10^{-6}$, $\therefore \text{CuCl}$ 难溶于水, 在稀 HCl 中 $[\text{Cl}^-]$ 小, 不易形成配合物而溶解, 只有在浓 HCl 中, $\text{CuCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HCuCl}_2$ 而溶解。

(3) 由于 $2\text{Cu}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}(\text{CN})_2^- + (\text{CN})_2$, $\therefore \text{KCN}$ 加入 Cu^{2+} 离子溶液中, Cu^{2+} 离子浓度减少, 即蓝色显著减少, 而由于 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 稳定, \therefore 通入 H_2S 气体, 不会破坏其配离子而生成 CuS 和 Cu 。

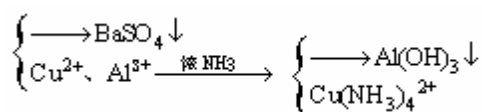
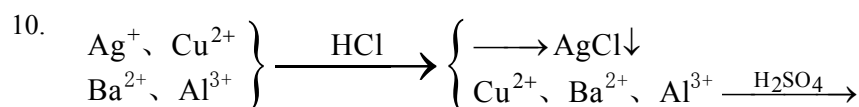
(4) AgCl 难溶于水, 一开始 $[\text{Cl}^-]$ 增加时 s_0 就减少, 但 $[\text{Cl}^-]$ 继续增大时, $\text{AgCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$, 而使 AgCl 的 s_0 增大。



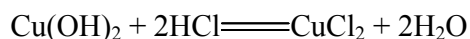
$$K_{\text{AgCl}} = K_{\text{sp,AgCl}} \cdot K_{\text{f,Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1.8 \times 10^{-10} \times 10^{7.23} = 3.06 \times 10^{-3},$$

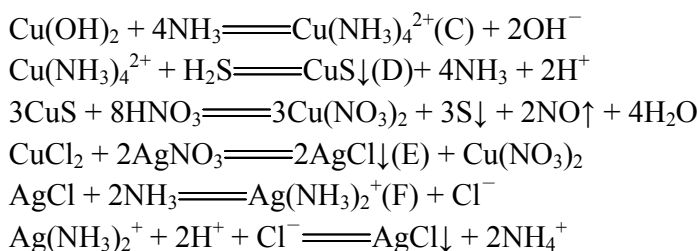
$$K_{\text{AgI}} = K_{\text{sp,AgI}} \cdot K_{\text{f,Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 8.3 \times 10^{-17} \times 10^{7.23} = 1.41 \times 10^{-9}, \therefore \text{AgCl} \text{ 可溶于浓 } \text{NH}_3 \text{ 中。}$$

9. $2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, \therefore 不能得到 CuCl_2 (无水)。



11. $\text{CuCl}_2(\text{A}) + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{B}) + 2\text{NaCl}$



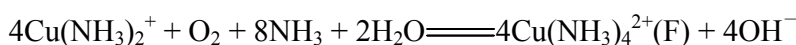


12. (1) Ag^+ 是软酸, NH_3 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- (硬 \longrightarrow 软)的碱度依次下降, $\therefore \text{AgI}$ 最稳定, 不溶于氨水, AgBr 次之, 微溶于氨水, AgCl 最不稳定, 能溶于氨水。

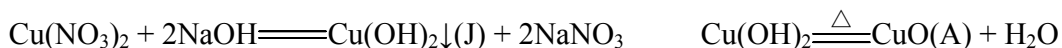
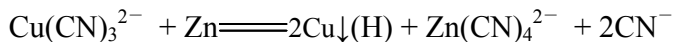
(2) 由于 O^{2-} 的碱性比 S^{2-} 硬, $\therefore \text{Ag}_2\text{S}$ 的稳定性大于 Ag_2O 。

13. 1.66×10^{13} 14. 7.14% 15. 42.1% 16. 19.2 g

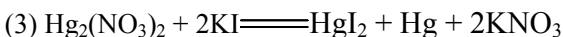
17. $\text{CuO}(\text{A}) + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2(\text{B}) + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{HCuCl}_2(\text{C})$



[* Cu(CN)_2^- 、 Cu(CN)_4^{3-} 均可]



18. (1) $2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ $\text{SnCl}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}\downarrow + \text{SnCl}_4$



19. (1) $K_{\text{sp,ZnS}}$ 比较大, \therefore 可以溶解 ZnS 的酸是盐酸和硫酸, 而 HAc 不能溶解 ZnS ; $K_{\text{sp,CuS}}$ 很小, \therefore 只能用硝酸来氧化 CuS 而使之溶解。

(2) H_2S 通入 $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ 中使溶液酸性增大: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{ZnS}\downarrow + 2\text{H}^+$, 而 ZnS 又可溶于酸, $\therefore \text{ZnS}$ 不可能沉淀完全; 若加入 NaAc 后, $\text{Ac}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAc}$, 使溶液酸度降低, 不会发生 ZnS 溶解, 而使之沉淀完全。

20. $\text{Cu} + 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Cu(NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow$

21. $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 结构为正四面体, $[\text{HgI}_3]^-$ 结构为平面三角形。

22. 虽然草酸汞(II)不溶于水, 但 $\text{HgC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Hg^{2+} 与溶液中大量的 Cl^- 配位, 生成 HgCl_4^{2-} , 使 HgC_2O_4 的溶解平衡向右移动。即 HgC_2O_4 不断溶解。

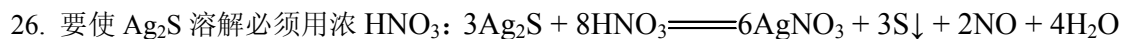
23. (1) 在反应体系中加入 Cu^+ 的沉淀剂或络合剂, 以减少 $[\text{Cu}^+]$, 而使平衡向左移动。

(2) 在反应体系中加入 Hg_2^{2+} 离子的沉淀剂而使平衡向左移动。

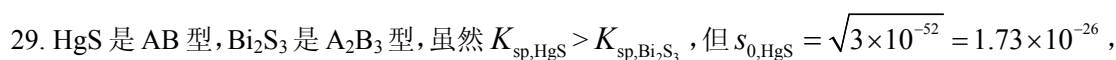
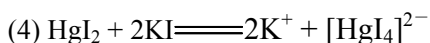
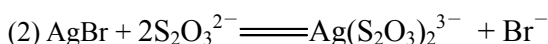
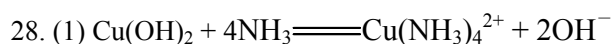
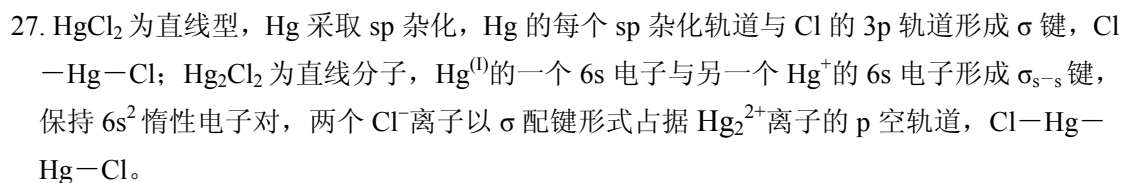
24. $\text{ZnCl}_2(\text{浓}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}[\text{Zn(OH)Cl}_2]$, $\text{H}[\text{Zn(OH)Cl}_2]$ 是强酸, 与铁皮表面的 FeO 等反应而使铁表面的氧化物溶解, 以达到清除铁皮表面的目的。

25. Zn 的核外电子构型为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^2$, 与它前面的过渡元素比较, 价电子数少, 4s^2 又有电子

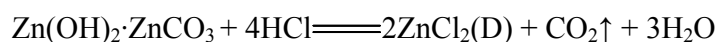
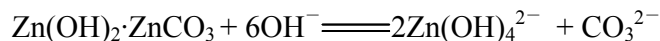
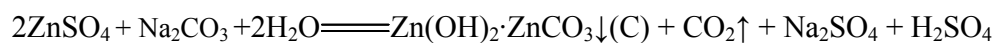
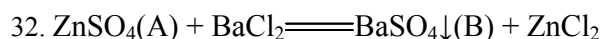
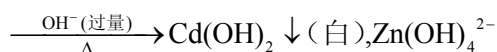
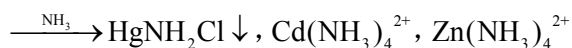
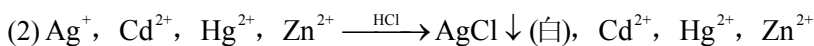
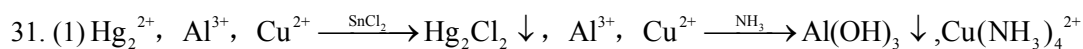
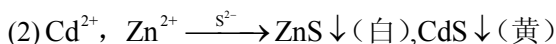
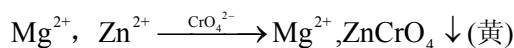
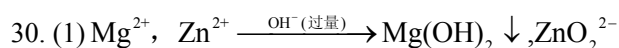
成对能，原子半径又比前面的过渡元素小，原子核对 $4s^2$ 的电子吸引力大，Zn 中形成的金属键弱，因此熔点低。



要使 HgS 溶解必须用王水:



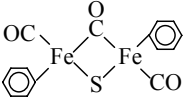
$$s_{0,\text{Bi}_2\text{S}_3} = \sqrt[3]{1 \times 10^{-96} / (4 \times 27)} = 2.47 \times 10^{-20}。$$

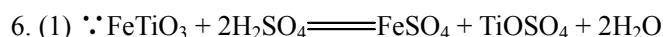




33. 一定无 CuSO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Na_3PO_4 , 因为 Cu_2^{+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 都有颜色, Ag_3PO_4 为黄色沉淀。一定有 ZnO 、 CaCl_2 和 KCl 中至少一种或者两种都存在。
34. 能 35. $t=864.5 \text{ s}$ 。铜 0.427g, 锌 0.439g。 36. 一价
37. 对于反应 $1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{Hg}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HgO}(\text{s})$ 而言, 由于 $\Delta n_{\text{g}} = -0.5$, \therefore 正反应是熵减少的反应, 即 $\Delta S < 0$, 由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, 由于 $\text{Hg}(\text{l})$ 惰性较大, 氧化反应的反应热并不大, 即 ΔH 不是太负, \therefore 当温度升高到约 400°C 时, $|T\Delta S| > |\Delta H|$, 使得 ΔG 变成正值。
38. $0.45 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
39. (1) (a) $2\text{CuCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq})$
 (b) $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$
 (c) $2\text{CuCl}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq})$
 (2) (a) $69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (b) $-824 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (c) $-755 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (3) (a) 左; (b) 右; (c) 右。
40. (1) CuH
 (2) $4\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{CuH} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$
 $2\text{CuH} + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_2 + 2\text{HCl}$
 $\text{CuH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CuCl} \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{CuCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HCuCl}_2$

第十八章

1. 过渡元素的价电子构型一般为 $(n-1)d^x ns^2$, 当过渡元素克服电子成对能而失去一个 ns 上的电子, 成为 +1 氧化态时, ns 上另一个电子也容易失去, \therefore +2 氧化态是过渡元素的特征氧化态。在一些配合物中, 过渡元素会显示 +1 氧化态, 如  中, Fe 的氧化态为 +1, 这是由 EAN 规则决定的。
2. $2\text{Ti}^{3+} + \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{TiO}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+$
3. (1) $2\text{TiCl}_4 + \text{Zn} \xrightarrow{\text{HCl}} 2\text{TiCl}_3 + \text{ZnCl}_2$ (2) $\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ 桔黄色
 (3) $\text{BaTiO}_3 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{TiO}_2$
4. 钛: 轻($d=4.5$), 高熔点(1675°C), 抗腐蚀性强, 高纯度时可塑性良好。锆、铪: 高熔点(分别为 1852°C 和 2222°C), 抗腐蚀性强, 不与稀酸和强碱作用, 良好的金属光泽和可塑性。用途: 钛: 航空、航海设备上; 锆: 有小的中子吸收截面, 是原子反应堆中铀棒的最好外套材料, 优于最早通用的铬或后来改用的铬钢; 铪: 可用于电子设备中作阴极。
5. 铅白 $[\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ 虽然有好的覆盖性能, 但遇到微量的 H_2S , 铅白就变成 PbS 而成为黑色, 另外铅白还有毒。而钛白 TiO_2 不仅有铅白的优越的覆盖性, 而且它不受 H_2S 的影响, \therefore 它又有良好的持久性且无毒, 故钛白涂料比铅白好。
 由于 Ti 的密度小于钢, 又耐高温, \therefore Ti 金属用来制造飞行器。



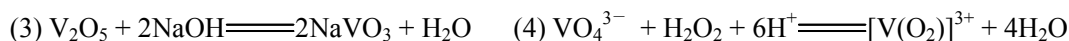
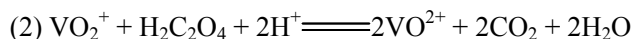
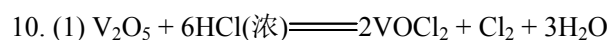
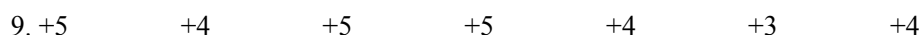
若酸度不够, TiOSO_4 会发生水解生成 $\text{TiO}_2\downarrow$, 而不能进入溶液, 达不到浸取的目的。

(2) 在沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 过程中 pH 值必然升高, 会发生 TiOSO_4 的水解。pH=1.35。

7. Zr 和 Hf 化合物性质相似的原因是镧系收缩, 使 Zr、Hf 原子、离子半径非常接近。

8. 钒、铌、钽都是高熔点金属。三者对酸、碱非常稳定, 特别是钽对王水也稳定, 仅氢氟酸稍有侵蚀。从价电子构型看, 它们主要的氧化数为+5, 钒出现低氧化数的可能性大于铌和钽, +4 氧化态钒是比较稳定的。

钒钢是钒的主要用途。钢中含有钒后, 强度、抗撞击、耐磨、弹性、韧性等都得到了增强。 V_2O_5 是硫酸工业的重要催化剂, 瓷釉中常用 V_2O_5 来制备金色、绿色; 铌、钽除应用于钢、合金中外, 还应用于电子工业、化学工业; 铌用作电子管阳极材料, 钽用作耐酸设备内衬, 钽可作铂的代用品, 钽还在电子工业中用作吸气剂。

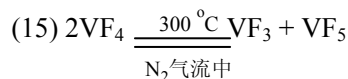
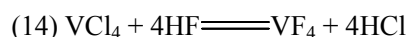
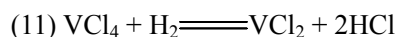
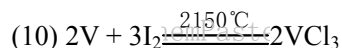
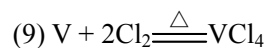
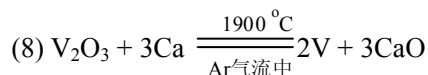
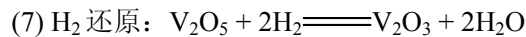
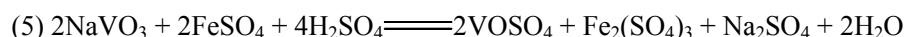
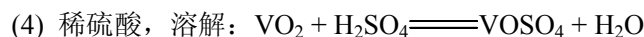
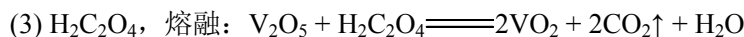
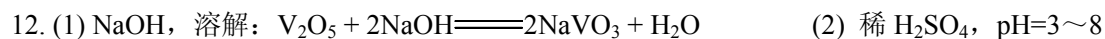


11. (1) $\text{V}^{(V)}$ 的电子构型为 $[\text{Ne}]3s^23p^6$, $\therefore \text{V}^{(V)} \xrightarrow{-e} \text{V}^{(VI)}$ 的电离能显著增大。

(2) 铌(41)、钽(73)之间有镧系元素, 从 57 到 71 号镧系元素原子半径收缩, \therefore 使得铌、钽原子半径相同。

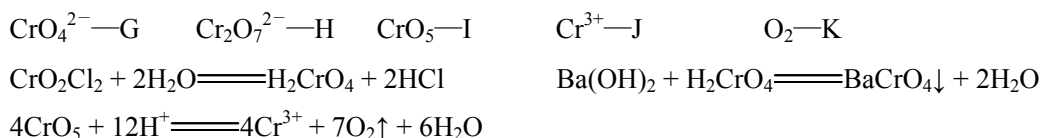
(3) 过渡元素从上到下, 氧化数越高越稳定。

(4) 溶液 pH 值越小, 多钒酸中 V 与 O 的比值越小。

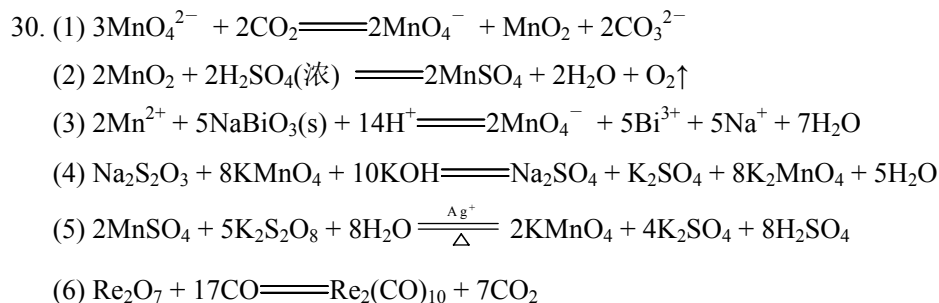


13. Cr% = 1.00%, V% = 0.26%。

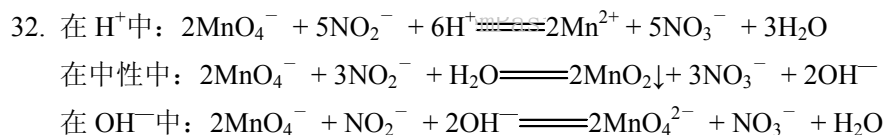
14. VO_4^{3-} (黄) $\rightarrow \text{VO}_4^{3-}$ 与 VO^{2+} 混合物 (绿) $\rightarrow \text{VO}^{2+}$ (蓝) $\rightarrow \text{V}^{3+}$ (绿) $\rightarrow \text{V}^{2+}$ (紫)
15. VO_2^+ 被还原到 +2 氧化态。 16. (1) $\text{V}^{\text{V}} \xrightarrow{\text{Zn}} \text{V}^{\text{II}}$ (2) $\text{V}^{\text{V}} \xrightarrow{\text{Sn}^{2+}} \text{V}^{\text{III}}$ (3) $\text{V}^{\text{V}} \xrightarrow{\text{Fe}^{2+}} \text{V}^{\text{IV}}$
17. 分子量的可能值是 $83.3n$ (n 为正整数)。
18. (1) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} \xrightarrow{\Delta} \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$ (2) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{KOH}(\text{过量}) \rightleftharpoons \text{KCr}(\text{OH})_4 + 3\text{KNO}_3$
 (3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{S} + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH}$
 或者 $\rightleftharpoons 2\text{KCr}(\text{OH})_4 + 3\text{S} + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 (4) $4\text{CrO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons 3\text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$
 (5) $2\text{KCrO}_2 + 3\text{Cl}_2 + 8\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
 (6) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightleftharpoons 2\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 (7) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (8) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NH}_3 + \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 (9) $2\text{Mo} + 5\text{Cl}_2(\text{过量}) \rightleftharpoons 2\text{MoCl}_5$
 (10) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} \xrightarrow{\text{乙醚}} 2\text{CrO}_5 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$
19. PbCrO_4 在溶液中会↓, 且 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 CrO_4^{2-} 间存在平衡 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, 当加入 Pb^{2+} 后, 由于 $\text{PbCrO}_4 \downarrow$ 生成, 使 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 不断转化为 CrO_4^{2-} , \therefore 把 Pb^{2+} 离子加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中会生成黄色 PbCrO_4 沉淀。
20. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 而 CrO_3 的熔点为 167°C , 热稳定性差, 加热到 200°C 后 CrO_3 逐步分解: $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{绿色})$
21. BaCrO_4 在强酸中不易形成酸式盐 $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$, $\therefore \text{BaSO}_4$ 不溶于强酸中。对 BaCrO_4 言, 强酸中 CrO_4^{2-} 易转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 使 $\text{BaCrO}_4 \downarrow$ 溶解: $2\text{BaCrO}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
22. 橙 \rightarrow 绿: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{Zn} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Zn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+(\text{绿色})$
 绿 \rightarrow 兰: $2\text{Cr}^{3+} + \text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ 兰 \rightarrow 绿: $2\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2 \uparrow$
23. (1) Mn^{3+} 对还原剂最不稳定, Cr^{3+} 对还原剂最稳定, Fe^{3+} 在两者之间。
 (2) Mn 最易被氧化, Cr 次之, Fe 最不易被氧化。
 (3) 溶液中含 Cr^{2+} 、 Fe^{3+} 时, $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$, 溶液中 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 可共存。
24. (1) $\text{pH}=7$ 时, $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.816 \text{ V}$, $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.413 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\ominus} = -0.40 \text{ V}$, $\therefore \text{Cr}^{2+}$ 在无空气水中不会发生任何反应, 如果有空气存在时, $4\text{Cr}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (2) $\text{pH}=0$ 时, $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} = 0.00$, $\therefore 2\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2 \uparrow$ (在无空气水中)
25. (1) 含氧酸彼此聚合成比较复杂的酸, 叫多酸, 如 $\text{H}_2\text{MoO}_4\text{O}_{13}$;
 (2) 多酸的酸酐是属于同一种类的, 称为同多酸, 如 $\text{H}_6\text{Cr}_5\text{O}_{12}$;
 (3) 某些多酸中, 除了有数目不定的酸酐分子外, 还可以有另一种酸参加这种酸, 称为杂多酸, 如 $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})]$ 。
26. $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 正八面体; $\text{Os}(\text{CO})_5$, 三角双锥; $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, 两个共顶点的八面体。
27. (1) 60 (2) $60n$ (n 为正整数)。
28. CrO_2Cl_2 —A BaCrO_4 —B $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ —C $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ —D $\text{Cr}(\text{OH})_3$ —E NaCrO_2 —F



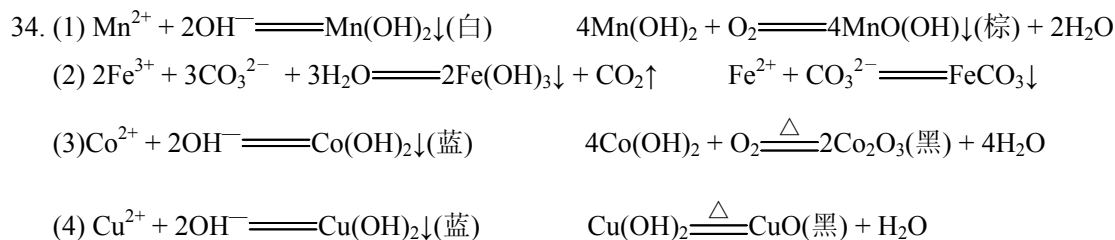
29. $x/y = 2/25$



31. 对于 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 而言，价电子排布为 $(t_{2g})^3(e_g)^2$ 、 $(t_{2g})^3(e_g)^1$ 、 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ，后两者都可以发生失电子反应，而 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ t_{2g} 、 e_g 上电子都是半满，是稳定结构， \therefore Mn(II) 要比 Cr(II) 或 Fe(II) 稳定得多。

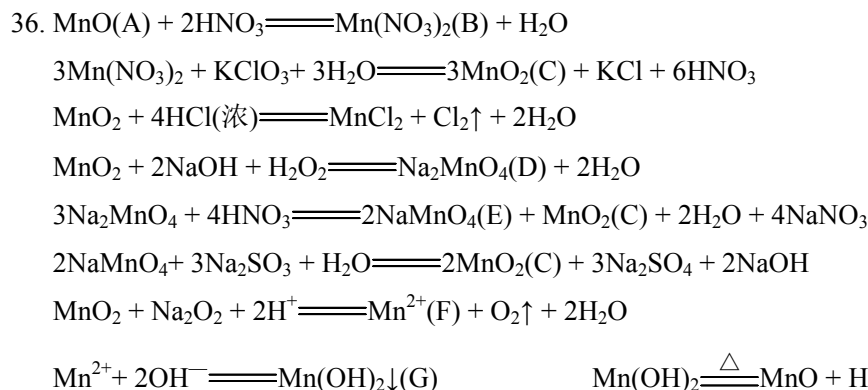


33. (1) Mn 的 +2、+4、+7 氧化态稳定；+3、+5、+6 氧化态不稳定；
 (2) 在酸性介质中， MnO_2 、 MnO_4^- 可作氧化剂，还原产物为 Mn^{2+} ；在碱性介质中， MnO_4^- 、 MnO_4^{2-} 可作氧化剂， $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ ， $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2$ 。

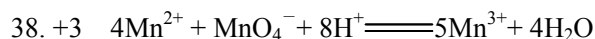


35. $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ Mn^{3+} $3d^4$ $(t_{2g})^3(e_g)^1$ ，四个单电子， $\mu = \sqrt{4 \times 6} = \sqrt{24}$ B.M.

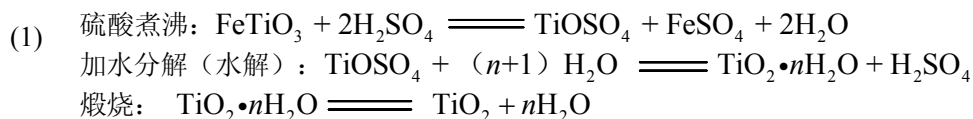
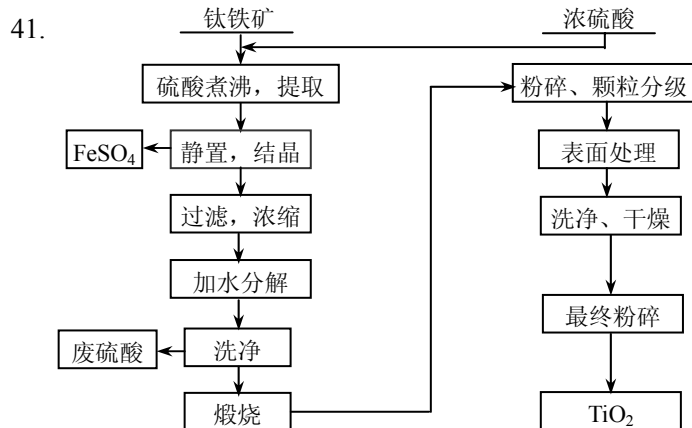
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ Mn^{3+} $3d^4$ $(t_{2g})^4(e_g)^0$ ，二个单电子， $\mu = \sqrt{2 \times 4} = \sqrt{8}$ B.M.



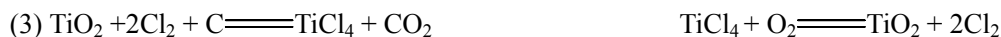
37. Re_2O_7 的氧化性比 Mn_2O_7 小，稳定性比 Mn_2O_7 大，随着原子序数的增加，锰分族的高氧化态稳定性增大。



39. 82.68% 40. Mn: 1.50% Cr: 2.82%

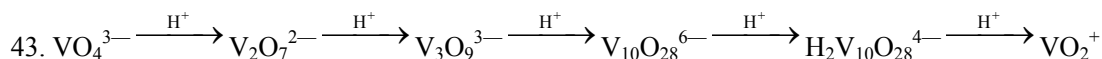


(2) 废液呈强酸性，会使排入废水中水体的 pH 明显降低；废液中的 Fe^{2+} 易被水中氧气氧化成 Fe^{3+} ，大大降低水中溶存氧；废液中肯定存在溶于硫酸的重金属离子，它们对水中生物有毒性。

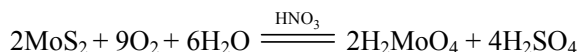
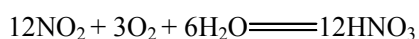
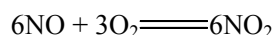
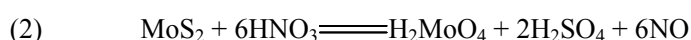
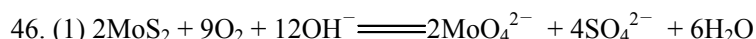


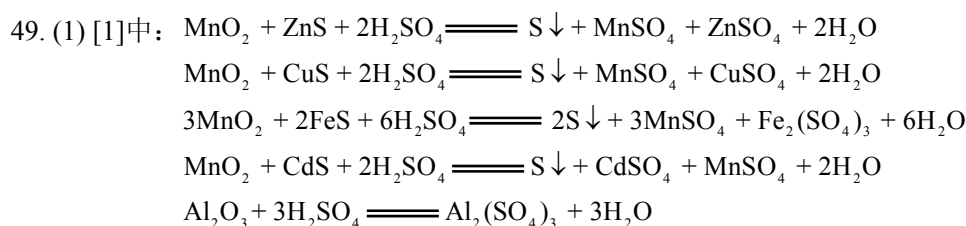
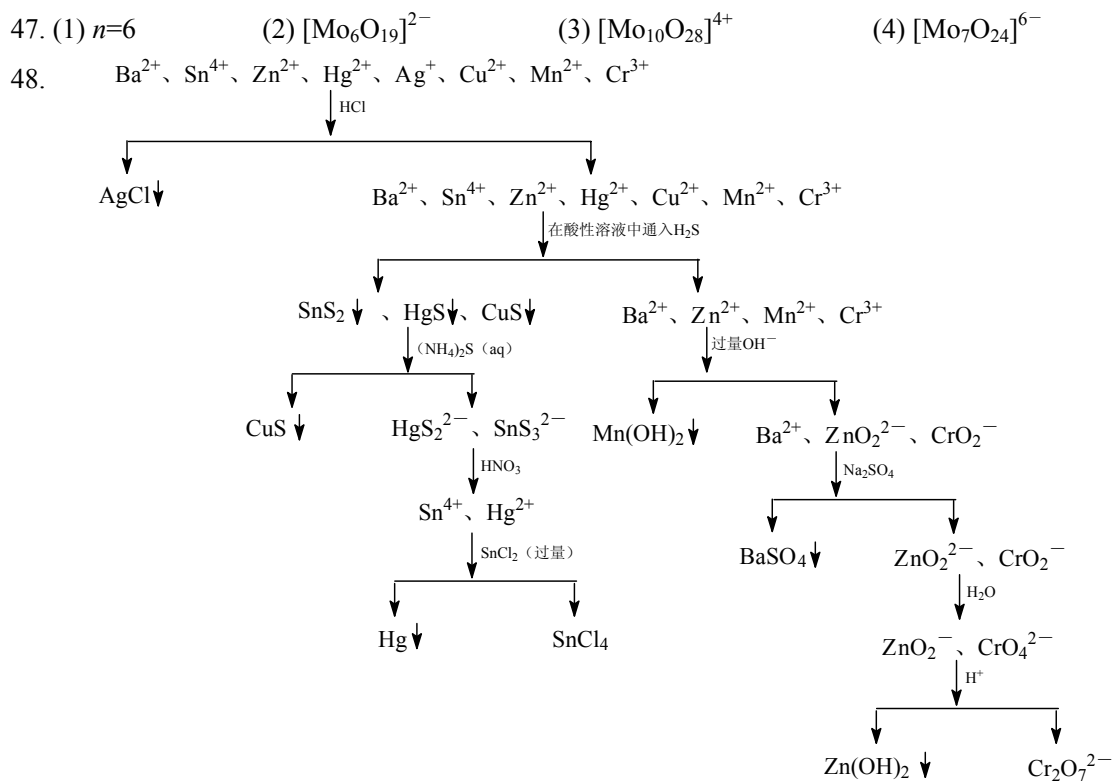
(4)	硫酸法	氯化法
a.	工艺简单，技术要求较低	工艺复杂，设备、技术要求高
b.	使用低品位的 FeTiO_3 (钛铁矿)	使用高品位的 TiO_2 (金红石)
c.	只能间歇生产	能够连续生产
d.	排出大量废液、废料	只有少量废料，无废液
e.	废硫酸难以再循环使用，因为废硫酸中含杂质越来越多，纯化成本太大	氯气可以循环使用

42. 用 Fe^{3+} 的标准溶液滴定 Ti^{3+} ，用 $\text{KCN}(\text{aq})$ 作指示剂，可以测定溶液中 Ti 的含量。

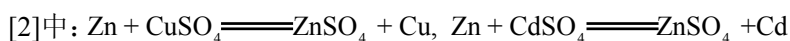


V_2O_5 与上面的这些多钒酸根离子之所以有颜色是因为钒、氧之间存在着较强的极化效应， O^{2-} 中的电子能吸收可见光，向钒(V)发生电荷跃迁的缘故。



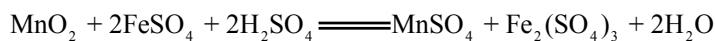


(从题目中“硫磺回收”指导方程式书写)

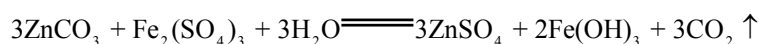
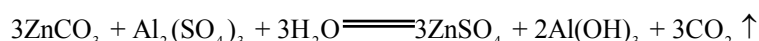
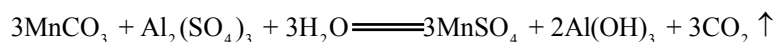


(从题目中“海绵状铜、镉回收”说明[1]中 CuS 、 CdS 在氧化剂 MnO_2 的作用下形成 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 S 沉淀。为什么必须用 Zn 作还原剂? 由于最后的电解产物是 Zn , 若加入其他金属作还原剂, 会引入杂质。)

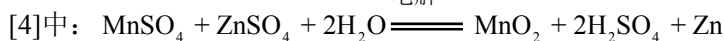
[3]中为使 Fe^{2+} 全转化成 Fe^{3+} , 加热彻底水解, \therefore 必须加入氧化剂, 最佳选择是 MnO_2 。

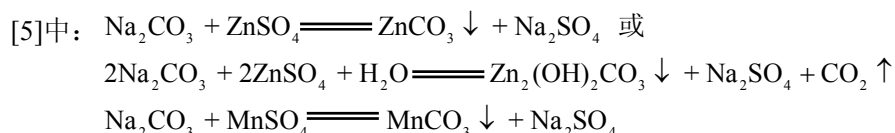


为促进 Fe^{3+} , Al^{3+} 水解, 加入易水解的阴离子, 实现双水解, \therefore C 为 MnCO_3 , ZnCO_3 。



电解





(2) A: MnSO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuSO_4 、 $\text{CdSO}_4(\text{aq})$

B: MnSO_4 和 ZnSO_4 的混合溶液

C: MnCO_3 和 ZnCO_3 的混合物

D: Zn粉

E: MnO_2

F: H_2SO_4 、 MnSO_4 、 ZnSO_4 溶液

G: Na_2SO_4 溶液

(3) 从环保角度来看: 无 SO_2 对大气的污染, 无高温焙烧热污染; 从能耗角度来看: 不许高温, 大大节约燃料。在新工艺中, 电解过程中阴、阳两极均为目标产物生成, 较传统工艺电解利用率高。

50. (1) 加入稀盐酸(适量)可以溶解一定量的 Cr_2O_3 , 形成 $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ 而使 Cr_2O_3 沉淀成为胶核, 该胶核吸附与其结构相似的 Cr^{3+} 离子而成为带正电荷的胶团, 制备成稳定的 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的水溶胶。盐酸加多了, $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ 过剩, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 水溶胶减少; 盐酸加少了, $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ 不足, 以致 Cr^{3+} 不足以把 Cr_2O_3 胶核表面包裹住, Cr_2O_3 溶胶不稳定, 易聚沉。仍然有许多 Cr_2O_3 沉淀存在, 也减少了 Cr_2O_3 水溶胶的产量。

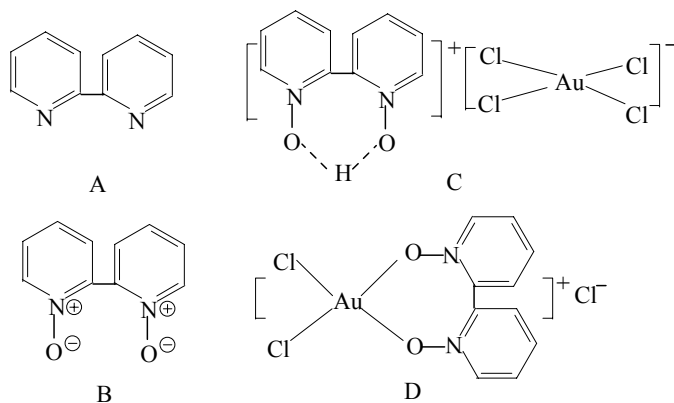
(2) 由于 Cr_2O_3 水溶胶表面吸附了 Cr^{3+} 离子, 胶粒带正电荷, 由于同性电荷互相排斥而使 Cr_2O_3 水溶胶稳定存在。

(3) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}^{3+}/\text{—}\text{OH}$ 憎水基团

(4) 从(3)中可知, 带电“胶粒”被 DBS 包覆后带上了憎水基团, 可以把三氧化二铬水溶胶带入有机相中而萃取出来。萃取的目的是消除水相中无机离子的杂质, 纯化三氧化二铬水溶胶。

(5) DBS 直接排入水体中, 在降解过程中会消耗水中的氧气, 使水质变坏, DBS 是表面活性剂, 它易于形成泡沫, 覆盖于水面, 使水中的溶解氧减少, 危及水中生物的生存等。DBS 降解的最终产物是 CO_2 和 Na_2SO_4 。

51. (1)

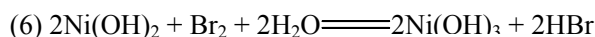
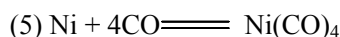
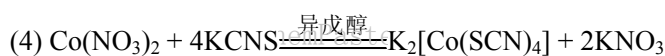


(2) 丙酮的作用是降低 B 在水中的溶解度。

(3) D 的相对分子质量为 491.5, 设 n 为 D 中游离氯离子数, x 为 D 中游离的氯离子含量, 则: $35.5n/491.5=x$, 当 $n=1$ 时, $x=7.22\%$, 与实验值 7.18% 相近, 表明 D 的外界有一个游离氯离子。

第十九章

1. (1) $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2 + \text{S}\downarrow + 2\text{HCl}$
- (2) $2\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HBr}$
- (3) $\text{FeCl}_3 + 6\text{NaF} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{FeF}_6 + 3\text{NaCl}$
- (4) $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{I}_2 + 2\text{FeCl}_2$
- (5) $\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{KFeFe}(\text{CN})_6\downarrow$
- (6) $\text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{KFeFe}(\text{CN})_6\downarrow$
2. (1) $\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- (2) $2\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6] + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] + 2\text{KOH}$
- (3) $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} 2\text{Co}(\text{OH})_3$

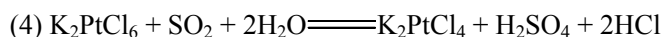


3. 三角双锥型, dsp^3 杂化, $3d^8$: $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$

4. 铁有+2、+3、+6 氧化态, +3 氧化态最稳定, 因为 $\text{Fe}^{3+} 3d^5$ 半满, 稳定;
 钴有+2、+3 氧化态, +2 氧化态最稳定, 因为 Co 一般失去 $4s^2$ 电子, 所以+2 氧化态稳定;
 镍有+2、+3、+4 氧化态, Ni 一般也失去 $4s^2$ 电子, 所以+2 氧化态稳定。

5. (1) $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$

由于 NOCl 的产生增加了氧化性, PtCl_6^{2-} 的形成而增加了 Pt 的还原性。



(5) 铂溶于王水、盐酸— H_2O_2 、盐酸—高氯酸的混合液中, 热的浓硫酸也能缓慢地溶解铂生成 $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot (\text{HSO}_4)_2$, 熔化的苛性碱或过氧化钠对铂的腐蚀性很严重; 硫或金属硫化物在加热时能与铂作用; 硒和碲也容易与铂作用; 磷或还原气氛中的磷化物和磷酸盐都容易与铂反应。因此在使用铂反应器皿时, 一定要注意铂不被上述药物腐蚀。

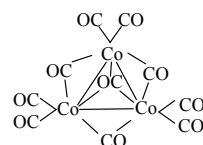
6. (1) Co^{3+} 离子的配离子是内轨型的, 电子排布为 $(t_{2g})^6(e_g)^0$, \therefore 稳定; 而 Co^{2+} 离子的配离子是外轨型的, 电子排布为 $(t_{2g})^5(e_g)^2$, \therefore 不稳定; 而 Co^{3+} 处于高价态, 氧化性强于 Co^{2+} , $\therefore \text{Co}^{3+}$ 离子不稳定而 Co^{2+} 离子稳定。

- (2) 变色硅胶中含 $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 加热时 x 数目逐渐降低而变色。

x	6	4	2	1.5	1	0
颜色	粉红	红	淡红紫	暗兰紫	蓝紫	浅蓝

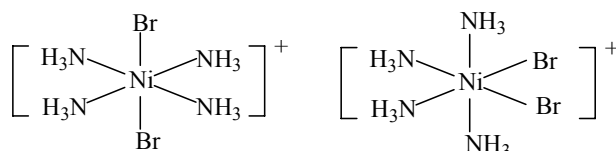
$x=0$ 时, 无水 CoCl_2 为 $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$, 为蓝色, 受潮后 x 数目增多, 变成红色。

- (3) $\nu_{\text{CO}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ 标志是端基 CO, $\nu_{\text{CO}} = 1850 \text{ cm}^{-1}$ 标志为边桥基 CO, $\nu_{\text{CO}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 标志为面桥基 CO, $\therefore [\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ 结构式如图, 根据对称性, 应有 6 个端基, 3 个边桥基, 一个面桥基。

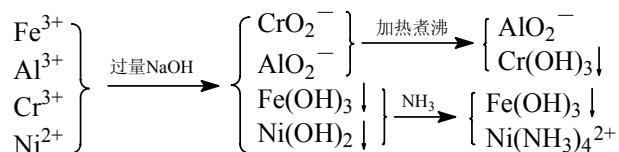


7. I 为 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Ni} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$ 顺式, 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 可以反应生成 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Ni} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \quad \text{O} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$, II 为 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{NH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{Ni} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$

反式, 不能与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应形成螯合物。



9.

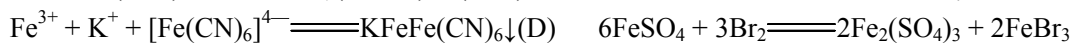
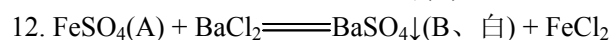
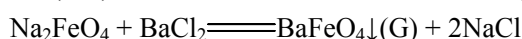
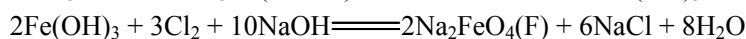
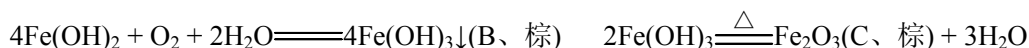
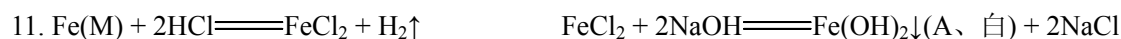


10. (1) $\text{NH}_4\text{CNS}(\text{aq}, \text{无色})$ 与 $\text{FeCl}_3(\text{红棕色})$ 、 $\text{CoCl}_2(\text{粉红色})$ 的戊醇溶液形成血红色、蓝色；可鉴别出三种；

(2) SnCl_2 与 $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}, \text{黄色})$ 、 $\text{KMnO}_4(\text{aq}, \text{紫红色})$ 反应，颜色分别为绿色、无色；可鉴别出 SnCl_2 、 K_2CrO_4 、 KMnO_4 ；

(3) $\text{AgNO}_3 + \text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow (\text{白色})$ ，可鉴别出 AgNO_3 ；

(4) $\text{NiSO}_4(\text{aq}, \text{绿色}) + \text{NaOH}(\text{aq}, \text{无色}) \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow (\text{绿色})$ ，可鉴别出 NiSO_4 和 NaOH 。



13. (1) 5; (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$

14. $\text{Fe}_3\text{O}_4\% = 20.88\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3\% = 29.6\%$

15. $\text{Fe}\% = 74.2\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3\% = 25.8\%$

16. $x = 2$; $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

17. 无水 CoCl_2 的结构式为 $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$ ，含水后为 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ 。由于 H_2O 配体在光化学序列中排在 Cl^- 离子的后面， $\therefore [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 吸取可见光的波长短于 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 吸收可见光的波长， \therefore 出现各自的颜色(互补色)。

18. 预测： $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。对高自旋 $3d^6$ 、 $3d^7$ 、 $3d^8$ 电子构型而言， $\Delta\text{CFSE} = (\text{CFSE})_{\text{Oh}} - (\text{CFSE})_{\text{Td}}$ ，

	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
$(\text{CFSE})_{\text{Oh}}$	$-2\Delta_0/5$	$-4\Delta_0/5$	$-6\Delta_0/5$
$(\text{CFSE})_{\text{Td}}$	$-3\Delta_t/5 = -3\Delta_0/10$	$-6\Delta_t/5 = -3\Delta_0/5$	$-4\Delta_t/5 = -2\Delta_0/5$
ΔCFSE	$-\Delta_0/10$	$-\Delta_0/5$	$-4\Delta_0/5$

ΔCFSE 越负，说明生成的正八面体场配合物越稳定，所以存在上面的稳定性顺序。

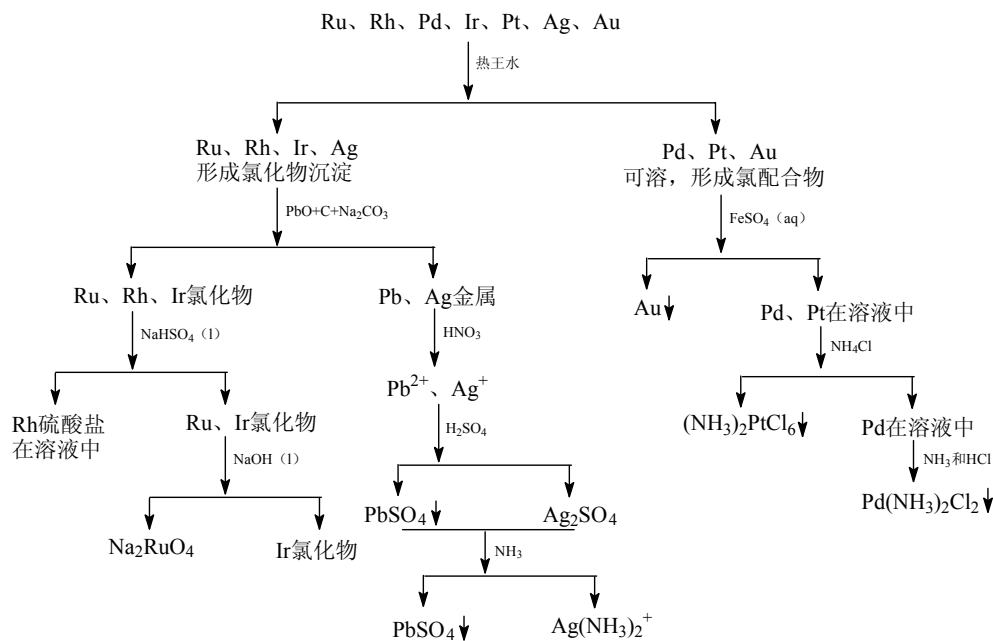
实际次序： $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。 Co^{2+} 的正四面体场稳定化能最负($-6\Delta_t/5$)， $\therefore \text{Co}^{2+}$ 的四面体配合物会更加稳定，因此有上面的次序。

19. 向含配离子的溶液中加入酸，观察溶液的颜色变化速率， Cu^{2+} 配合物交换配体的速度快，加入酸后 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子迅速变成 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 离子，溶液的颜色立即由深蓝色变成浅蓝色，而 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子中的配体交换速率慢，比较稳定，溶液的颜色变化非常缓慢，说明 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的稳定性比 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 差。

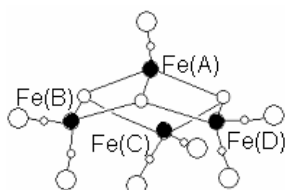
20. Co^{2+} 离子与 NH_4SCN 作用生成蓝色的 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 四面体构型配合物，用于定性鉴别 Co^{2+} 离子。 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 在水中不太稳定，用水稀释时变成粉红色 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 离子， \therefore 用此反应鉴别 Co^{2+} 离子时要用浓 $\text{NH}_4\text{SCN}(\text{aq})$ ，并加入丙酮萃取，以抑制 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 离解。

若溶液中存在 Fe^{3+} 会发生干扰，通常加入 F^- ，使 F^- 离子与 Fe^{3+} 离子形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 无色配离子，以消除干扰。

22.



23. (1)

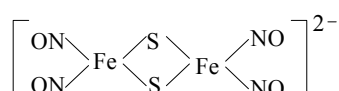


(2) $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ 中 S 的氧化数为 -2 , NO 的氧化数为 $+1$, 令铁的氧化数为 x , $4x - 2 \times 3 + 1 \times 7 = -1$, $x = -1/2$, 即铁的氧化数为 $-1/2$ 。

(3) 由于 Fe(B)、Fe(C)、Fe(D) 的周围环境相同，它们的氧化数理应相同，而 Fe(A) 有另外的氧化数，氧化数可能值为 $\text{Fe(A)} = -2$, $\text{Fe(B)} = \text{Fe(C)} = \text{Fe(D)} = 0$, 或 $\text{Fe(A)} = +1$, $\text{Fe(B)} = \text{Fe(C)} = \text{Fe(D)} = -1$ 。

当第二组氧化数代入后，Fe(B)、Fe(C)、Fe(D) 周围的电荷为零，只有 Fe(A) 周围电荷为离子团电荷 -1 ，所以更为合理。对于 $\text{Fe}^{(0)}$ 而言，若采取 sp^3 杂化来接受配位原子的孤电子对，则价电子排布应从 $3d^6 4s^2$ 重排成 $3d^8 4s^0$ 。对于 $+1$ 氧化态的 Fe(A)，为 $3d^7$ ；对于 Fe(B)、Fe(C)、Fe(D) 而言，由于是 -1 氧化态，应为 $3d^9$ 。

(4) (I)



(II) 每个铁的氧化数为 -1

(III) $n = 0$ ，加到 S 原子上的一定是 CH_3^+ 。∴ 硫原子氧化态为 -2 ，已是 8 电子构型，即为 Lewis 碱，只有与 CH_3^+ Lewis 酸加合。

第二十章

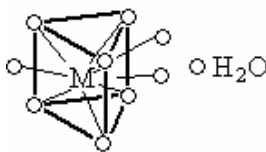
1. 总趋势上镧系元素的原子半径和离子半径随原子序数的增加依次缓慢缩小，这种现象称为“镧系收缩”。

产生镧系收缩现象是由于镧系元素原子依次增加的电子只填到 4f 分层上，虽然电子间斥力增大，但同时依次增加的核电荷使电子壳层依次收缩。

镧系收缩造成① Sc、Y 与镧系元素共存， Sc^{3+} 、 Y^{3+} 半径落在 Ln^{3+} 中；②使 Zr、Hf、Nb、Ta；Mo、W；Tc、Re 四对元素的原子半径相近，化学性质相似。

2. 镧系元素的氧化态取决于其外围的 6s、4f 和 5d 电子数。当它们失去两个 6s 电子，进而再失去一个 4f 电子或一个 5d 电子时，所需要的电离能并不太高，因此可表现出+3 特征氧化态。
3. La 元素其电子构型为 $[\text{Xe}]5d^16s^2$ ，不存在 4f 电子，所以可以认为镧系元素中不包括镧。
4. Ln^{3+} 离子的外层结构皆属于[Xe]型的 8 电子外壳($4f^x5s^25p^6$)，其中内层的 4f 电子不易参与成键，具有更高能量的轨道(5d、6s、6p)虽可参与成键，但晶体场稳定化能很小(只有 4.18 kJ)，说明 Ln^{3+} 与配体轨道之间相互作用极弱，故不易形成共价型配合物，只能依靠 Ln^{3+} 离子对配体的静电引力形成离子型配合物。

5. $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 离子的可能几何构型为



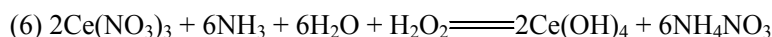
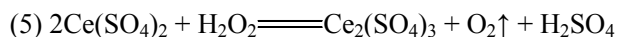
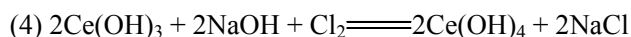
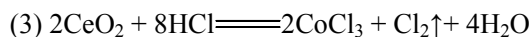
6. 将 $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ 溶液与 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 反应，生成 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ，再加入氧化剂，使 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 中的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 氧化成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ；然后利用 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 碱性弱，难溶于稀硝酸的性质，通过控制稀硝酸的 pH(控制 pH 值在 2.5)，使 $\text{Ln}(\text{OH})_3$ 溶解进入溶液，而 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 仍留在沉淀中。



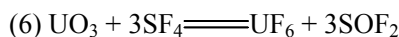
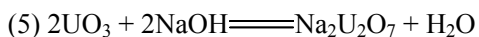
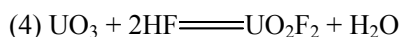
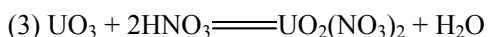
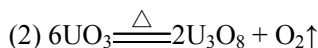
7. 镧系元素以及与镧系元素在化学性质上相近的钪(Sc)、钇(Y)共 17 种元素总称为稀土元素。

许多稀土矿物通常都缺少铈，而在含钙的矿物中常常发现高浓度的铈化合物，是因为由于镧系收缩，使 Eu^{2+} 离子($r=1.09 \text{ \AA}$)与 Ca^{2+} 离子($r=0.99 \text{ \AA}$)或 Sr^{2+} 离子($r=1.03 \text{ \AA}$)的大小相似。一般来说， Eu^{2+} 化合物的溶解度和晶体结构与 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 化合物类似，虽然 Eu^{2+} 是比较强的还原剂，但它在固态时变得稳定，所以在含钙的矿物中常常发现高浓度的铈化合物。

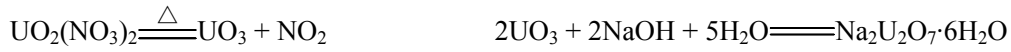
9. (1) $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ (2) $\text{EuCl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{EuCl}_3 + \text{FeCl}_2$



10. (1) $2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{UO}_3 + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$



11. A: U_3O_8 , B: UO_2 , C: $UO_2(NO_3)_2$, D: UO_3 , E: $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$, F: $Na_2U_2O_7$.



12. $Ce^{(IV)}$ 在 $HClO_4$ 中不形成配合物，而在 H_2SO_4 和 HNO_3 中都可以不同程度地形成配合物，所以 $Ce^{(IV)}$ 在不同介质中含有不同的电极电势。

13. 镧系元素的羰基配合物是不会稳定的。因为 CO 是一个 σ 给予体特征比较差的配体，过渡金属羰基配合物的稳定性是由金属的 $d \pi$ 轨道的电子反馈到 CO 配体的空的 π^* 反键轨道而产生的，这是过渡元素为什么要取低氧化态以保证有更多的 $d \pi$ 电子的原因。但在镧系元素中， $4f$ 轨道被外层轨道屏蔽得很好，以致不可能使 $4f$ 上的电子发生有效的反馈 π 键， $\therefore CO$ 与镧系元素不可能形成稳定的羰基配合物。

14. 在酸性介质中: $U^{4+} \xrightarrow{-0.631V} U^{3+} \xrightarrow{-1.80V} U^0$;

在碱性介质中: $U(OH)_4 \xrightarrow{-2.14V} U(OH)_3 \xrightarrow{-2.71V} U^0$

$$\varphi_{U(OH)_3/U}^{\ominus} = \varphi_{U^{3+}/U}^{\ominus} + \frac{0.0591}{3} \lg[U^{3+}] = \varphi_{U^{3+}/U}^{\ominus} + \frac{0.0591}{3} \lg K_{sp}$$

$$\therefore \lg K_{sp} = \frac{3}{0.0591} [\varphi_{U(OH)_3/U}^{\ominus} - \varphi_{U^{3+}/U}^{\ominus}] = \frac{3}{0.0591} (-2.17 + 1.80)$$

$$\therefore K_{sp, U(OH)_3} = 1.65 \times 10^{-19}, \text{ 同理可求 } K_{sp, U(OH)_4} = 1.02 \times 10^{-44}。$$

15. (1) $^{131}I \longrightarrow ^{131}Xe + e^-$ (2) $t_{1/2} = 0.693/k = 0.693/(9.93 \times 10^{-7}) = 8.08$ (d)

(3) $t = 14.03$ (d) (4) 8.06×10^{-18} (g)

16. (1) $^{96}_{42}Mo(D, n) ^{97}_{43}Tc$ (2) $^{209}_{83}Bi(\alpha, 2n) ^{211}_{85}At$ (3) $^{10}_5B(n, \gamma) ^{11}_5B$ (4) $^{45}_{21}Sc(n, p) ^{45}_{20}Ca$

17. 离子	Pr^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{2+}	Gd^{3+}	Tb^{4+}	Tm^{3+}	Lu^{3+}
单电子数	2	4	5	7	7	2	0