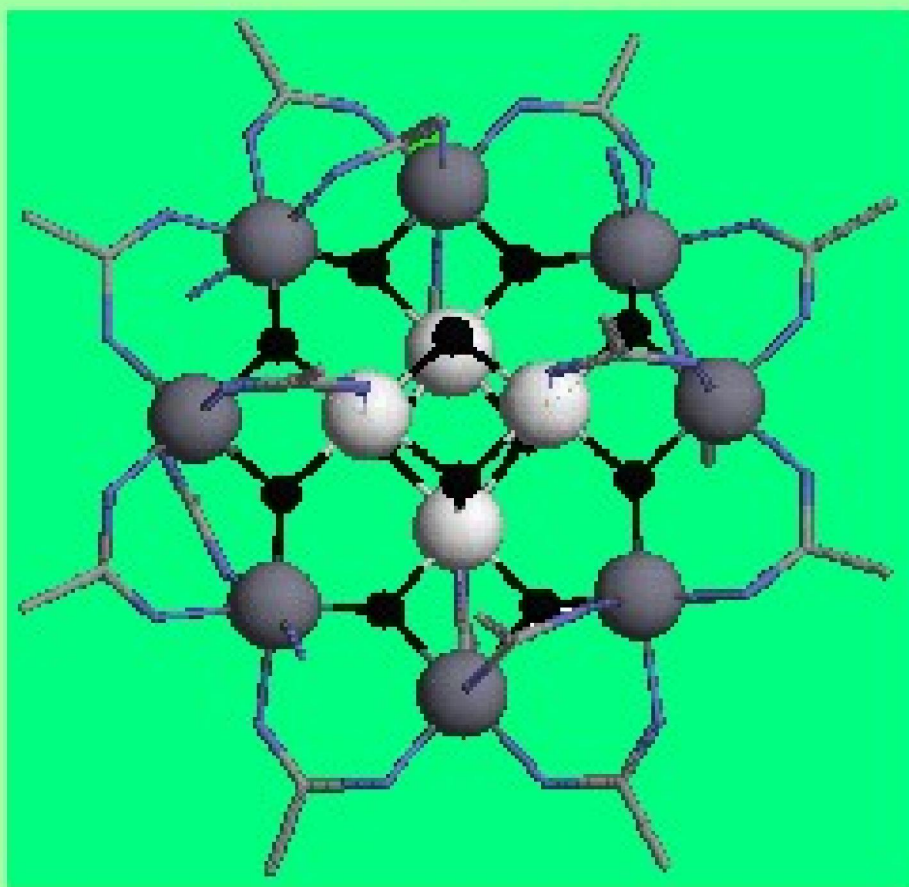


# 无机化学习题

Study Exercises

张祖德



中国科学技术大学化学系  
二零零五年六月

## 再版前言

自 2001 年 7 月以来,《无机化学习题》在科大的大学一年级学生中使用已有五个年头了。许多刻苦钻研的学生几乎研究过该习题中的每一道题。我与 TA 也把该习题都做了参考答案。

在五年的使用过程中,学生对该习题提了不少意见和建议,在这次再版中,我们接受了这些意见,改正了该习题中的一些错误,去掉了一些重复性的习题,增添了一些难度较大的习题。另外,我们把原先的《Study Questions and Material Readings》一书中的 Study Questions 拿出来,合并在该习题中,让学生使用起来更加方便。在该习题的 Study Questions 中,我们引入了参考文献(reference papers)的习题,这主要来自美国著名无机化学教授 Cotton 编写的《Basic Inorganic Chemistry》一书。培养大学一年级学生查阅和阅读参考文献,并能从文献中寻找正确答案的能力,对研究型大学的学生是一种非常必要的训练。学生做 homework 是巩固知识的一个重要手段,是锻炼科学思维的重要方式。学生千万不要盲目追求完成多少道习题,关键在于提高做习题的效益。

怎样才能提高做习题的效率呢?这是大学一年级大学生常常思考的问题,也是许多学生在答疑时,常常问我的问题。在大学,根本不可能允许学生象中学那样用许多时间搞题海战术来巩固书本知识,学生必须根据大学授课的特点,调整自己的学习方法,抓住每门课目的纲,纲举目张,举一反三。

无机化学习题的内容与无机化学授课内容一样,也分成三大部分:化学原理、化学理论与描述化学。不管做哪一类习题,首先要掌握好该部分的基础知识,必须做到复习课堂和书本知识在前。不能设想,写不出化学平衡表达式或能斯特方程表达式可以解出化学平衡和电化学题目。

多年的教学经验告诉我,在解化学原理习题时,始终不要忘记物料平衡和电荷守恒,这是习题中不用告诉的永恒的条件;在解化学理论习题时,抓住元素在周期表的位置,并要善于比较,找出差别;在解描述化学习题时,抓住氧化—还原和酸碱两大反应类型,从理论上弄清楚元素各氧化态之间的性质差别,以及不同的结构会产生不同性质,即结构决定性质的道理。

这次再版的《无机化学习题》参考的主要国外教材,除了 2001 年版列出的书目外,还有以下几本主要参考书:

- |                                   |                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 《Basic Inorganic Chemistry》       | (3rd edition) (F. Albert Cotton)    |
| 《Principles of Modern Chemistry》  | (5th edition) (David W. Oxtoby)     |
| 《Descriptive Inorganic Chemistry》 | (2nd edition) (Geoff Rayner Vanhan) |

感谢张翠平女士为本习题付出的辛勤劳动,感谢 2004 级种莎莎和龚晓李同学对以前《无机化学习题》和《Study Questions and Material Readings》的错误的更正。

殷切希望同学在使用过程中提出宝贵意见和建议。

张祖德

2005年4月于科大

## 前 言

这本《无机化学习题》是经过多届大学一年级学生试用的基础上，经过修改、充实而成的。通过教学实践，我们认为在课本的基础上，要有一本范围较广泛、难度较大的习题集，来引导学生刻苦钻研，发挥学习的主观能动性，培养学生的逻辑思维能力，从而使学生对无机化学的基本理论和基础知识能更深刻、更全面、更灵活地掌握，提高分析问题和解决问题的能力，为其它化学学科的学习打下扎实的基础。

本习题集的主要参考书有：

- |                              |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| 《Inorganic Chemistry》        | (R. B. Heslop)                |
| 《Chem One》                   | (J. Wasew, etc)               |
| 《Chemistry Problems》         | (sec. edition) (M. H. seenko) |
| 《General Chemistry》          | (R. H. Petrucei)              |
| 《Chemistry》                  | (L. & P. Pauling)             |
| 《General College Chemistry》  | (5th edition) (L. W. reenan)  |
| 《General Chemistry》          | (J. E. Brading)               |
| 《Modern Inorganic Chemistry》 | (G. F. Liptrot)               |
| 《普通化学原理》                     | (北京大学化学系)                     |
| 《奥林匹克化学竞赛辅导》                 | (安徽教育出版社)                     |
| 《无机化学——要点、例题、习题》             | (中国科技大学出版社)                   |
| (中科院考研指定参考书)                 |                               |

本习题集一定存在不少缺点，欢迎随时批评指正。

编者

2001年7月

## 目 录

再版前言	I
前言	II
第一章 气体、液体和溶液的性质 .....	1
第二章 化学热力学基础及化学平衡 .....	6
第三章 化学动力学基础 .....	16
第四章 电离平衡 .....	21
第五章 沉淀平衡 .....	26
第六章 氧化—还原反应·电化学 .....	31
第七章 原子结构和元素周期表 .....	39
第八章 化学键和分子、晶体结构 .....	44
第九章 稀有气体 .....	51
第十章 碱金属与碱土金属 .....	52
第十一章 卤素 .....	55
第十二章 氧族元素 .....	58
第十三章 氮族元素 .....	61
第十四章 碳族元素 .....	65
第十五章 硼族元素 .....	67
第十六章 配合物 .....	69
第十七章 铜锌分族 .....	75
第十八章 过渡元素 (I) .....	79
第十九章 过渡元素 (II) .....	87
第二十章 镧系、锕系元素和核化学 .....	90

### Study Questions

Chapter 1 The Behavior of Gases, Liquids and Solutins.....	92
Chapter 2 The Basic Chemical Thermodynamics and Chemical Equilibria.....	94
Chapter 3 The Basic Chemical Kinetics.....	99
Chapter 4 Equilibria of Acids and Bases.....	102
Chapter 5 Ionic Equilibria in Aqueous System.....	105

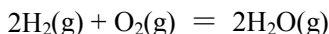
Chapter 6	The Oxidation-Reduction Reactions and Electrochemistry	108
Chapter 7	The Atomic Structure	111
Chapter 8	The Chemical Bond and Molecular Structures	113
Chapter 9	Group VIII s and p Elements	119
Chapter 10	Group I and II s Elements	121
Chapter 11	Group VII p Elements	124
Chapter 12	Group VI p Elements	127
Chapter 13	Group V p Elements	130
Chapter 14	Group IV p Elements	133
Chapter 15	Group III p Elements	136
Chapter 16	The Coordination Compounds	138
Chapter 17	The Transition Elements	141
Chapter 18	The Elements of the First Transition Series	144
Chapter 19	The Elements of the Second Transition Series	146
Chapter 20	Scandium, Yttrium, the Lanthanides and the Actinides	148
附录 I-1	SI 单位制的词头	150
I-2	一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	150
II	一些常用的物理化学常数	151
III	不同摄氏温度 $t$ 下水的蒸气压 $p$	152
IV	常见物质的 $\Delta_f H_m^\circ$ 、 $\Delta_f G_m^\circ$ 和 $S_m^\circ$	153
V	弱酸、弱碱的电离平衡常数 $K$	159
VI	常见难溶电解质的溶度积常数 $K_{sp}(298K)$	160
VII-1	酸性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\circ_{(298K)}$	161
VII-2	碱性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\circ_{(298K)}$	163
VIII	常见配(络)合离子的稳定常数 $K_{稳}$	165
IX	常见溶剂的 $K_b$ 和 $K_f$	166
X	常见化学键的键焓 (298K, $p^\circ$ )	166
XI	在标准状况下, 一些有机物的燃烧热	167
XII	无机化合物的命名规则(英文)	168

## 第一章 气体、液体和溶液的性质

- 敞口烧瓶在 7°C 所盛的气体，必须加热到什么温度，才能使 1/3 气体逸出烧瓶？
- 已知一气筒在 27°C，30.0atm 时，含 480g 的氧气。若此筒被加热到 100°C，然后启开阀门（温度保持在 100°C），一直到气体压力降到 1.00atm 时，共放出多少克氧气？
- 在 30°C 时，把 8.0gCO<sub>2</sub>、6.0gO<sub>2</sub> 和未知量的 N<sub>2</sub> 放入 10dm<sup>3</sup> 的容器中，总压力达 800 mmHg。试求：

- (1) 容器中气体的总摩尔数为多少？ (2) 每种气体的摩尔分数为多少？
- (3) 每种气体的分压为多少？ (4) 容器中氮气为多少克？
- CO 和 CO<sub>2</sub> 的混合密度为 1.82g·dm<sup>-3</sup> (在 STP 下)。问 CO 的重量百分数为多少？
- 已知某混合气体组成为：20 份氦气，20 份氮气，50 份一氧化氮，50 份二氧化氮。问：在 0°C，760mmHg 下 200dm<sup>3</sup> 此混合气体中，氮气为多少克？
- S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> 的沸点为 29°C，问：在此温度和 1atm 下，该气体的密度为多少？
- 体积为 8.2dm<sup>3</sup> 的长颈瓶中，含有 4.0g 氢气，0.50mol 氧气和分压为 2atm 的氩气。这时的温度为 127°C。问：

- (1) 此长颈瓶中混合气体的混合密度为多少？
- (2) 此长颈瓶内的总压多大？
- (3) 氢的摩尔分数为多少？
- (4) 假设在长颈瓶中点火花，使之发生如下反应，直到反应完全：



当温度仍然保持在 127°C 时，此长颈瓶中的总压又为多大？

- 在通常的条件下，二氧化氮实际上是二氧化氮和四氧化二氮的两种混合气体。在 45°C，总压为 1atm 时，混合气体的密度为 2.56g·dm<sup>-3</sup>。计算：

- (1) 这两种气体的分压。 (2) 这两种气体的重量百分比。

- 在 1.00atm 和 100°C 时，混合 300cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub> 和 100 cm<sup>3</sup>O<sub>2</sub>，并使之反应。反应后温度和压力回到原来的状态。问此时混合气体的体积为多少毫升？若反应完成后把温度降低到 27°C，压力仍为 1.00atm，则混合气体的体积为多少毫升？

(已知 27°C 时水的饱和蒸汽压为 26.7mmHg)

- 当 0.75mol 的“A<sub>4</sub>”固体与 2mol 的气态 O<sub>2</sub> 在一密闭的容器中加热，若反应物完全消耗仅能生成一种化合物，已知当温度降回到初温时，容器内所施的压力等于原来的一半，从这些数据，你对反应生成物如何下结论？

- 有两个容器 A 和 B，各装有氧气和氮气。在 25°C 时：

容器 A: O<sub>2</sub> 体积 500 cm<sup>3</sup>，压力 1atm。

容器 B: N<sub>2</sub> 体积 500 cm<sup>3</sup>，压力 0.5atm。

现将 A 和 B 容器相连，让气体互相混合，计算：

- (1) 混合后的总压。 (2) 每一种气体的分压。

(3) 在此混合物中氧气所占的摩尔分数。

12. 在  $1\text{dm}^3$  的玻璃瓶中, 装有  $100\text{cm}^3$  含  $\text{HCl}$  10% 的盐酸溶液 ( $1.19\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 在温度为  $27^\circ\text{C}$  时, 加入  $0.327\text{g}$  锌 (原子量为 65.4) 并立即用塞子塞紧。反应完全后, 如瓶内温度和反应前相同, 问: 瓶中的压力是多少? (假设反应前瓶中的压力为  $1\text{atm}$ , 包括空气、水蒸气和氯化氢三种气体的分压, 并假设反应前后此三种分压相同。)

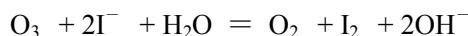
13. 将未知量的氩气和氦气相混合, 其混合物的重量为  $5.00\text{g}$ , 并且知道此混合气体在  $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$  时占有  $10\text{dm}^3$  体积, 求此混合气体各组分的重量百分组成?

14. 现有  $5.00\text{gFeCl}_3$  (固体), 放入事先抽空的  $1\text{dm}^3$  容器中气化成在  $427^\circ\text{C}$  时, 该气体的压力为  $0.89\text{atm}$ 。试证明气体的分子组成是  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , 而不是  $\text{FeCl}_3$ 。

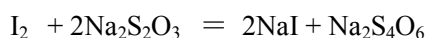
15. 一气体化合物的分子式为  $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ , 它与足量的氧气完全燃烧, 燃烧 8 体积该化合物, 产生 16 体积的  $\text{CO}_2$ , 16 体积的  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽和 8 体积的  $\text{Cl}_2$  (反应前后都在相同的温度和压力下)。问: 此化合物的分子式如何?

16.  $100\text{cm}^3$  的  $\text{O}_2$  加入  $50\text{cm}^3$  的  $\text{CO}$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  的混合气体中, 点燃后,  $\text{CO}$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  完全变成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 然后再回到原来的温度和压力 (此时水已不算体积了)。剩下的气体体积为  $85\text{cm}^3$ , 求原来混合物中,  $\text{CO}$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  的体积百分数。

17. 在臭氧的分析中, 把  $2.0 \times 10^4\text{dm}^3$  的空气 (在 STP 下) 通入  $\text{NaI}$  的溶液中, 发生如下反应:



生成的  $\text{I}_2$  用  $0.0106\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫代硫酸钠溶液滴定, 反应如下:



为了使所有的  $\text{I}_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  完全反应, 必须用此硫代硫酸钠溶液  $4.2\text{dm}^3$ , 试计算:

- (1) 与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  完全反应的  $\text{I}_2$  的摩尔数?
- (2) 在  $20000\text{dm}^3$  空气中, 含有多少摩尔  $\text{O}_3$ ?
- (3) 在 STP 下, 这些  $\text{O}_3$  占多大体积?
- (4) 空气中  $\text{O}_3$  占的体积为空气的百分之几?

18. 某两种气态混合烃, 在常温下体积为  $20\text{cm}^3$ , 与足量的氧气反应, 产生的气体被浓硫酸吸收后, 体积减少了  $30\text{cm}^3$ ; 被石灰水吸收后, 体积减少了  $40\text{cm}^3$  (这些体积都已换算成与初始状态在相同的温度和压力下)。问此混合物有几种? 每种可能情况下, 各烃的体积百分数为多少?

19. 有一种未知气体, 测得它的扩散速度是  $\text{NH}_3$  扩散速度的 2.92 倍, 求这种未知气体的近似分子量?

20. 在第二次世界大战期间, 发明了分离铀同位素的方法。把六氟化铀 ( $\text{UF}_6$ , 分子量为 352) 通过几千层多孔的障碍, 利用扩散速度的不同来分离。试比较氟甲烷 (氘碳-14 甲基) ( $\text{CD}_3\text{F}$ , 分子量为 39) 和  $\text{UF}_6$  的扩散速率比。

21. 在  $50\text{atm}$  和  $50^\circ\text{C}$  时,  $10.0\text{gCO}_2$  的体积为  $85\text{cm}^3$ 。试求: 此实际气体与理想气体定律的体积百分偏差为多少?

22. 在  $18^\circ\text{C}$  和  $760\text{mmHg}$  气压下, 将含饱和水蒸汽的空气  $2.70\text{dm}^3$  通过  $\text{CaCl}_2$  干燥管。吸去水汽后, 称重得  $3.21\text{g}$ , 求:  $18^\circ\text{C}$  时饱和水蒸汽压。(已知空气的平均分子量为 29.0)。

23. 在  $16^\circ\text{C}$  和  $747\text{mmHg}$  气压力下, 在水面上收集  $1\text{dm}^3\text{CO}_2$  气体, 经干燥后, 还有多少立



方分米  $\text{CO}_2$ ? 重多少克?

24. 液体 A 和 B 形成理想溶液。纯 A 和纯 B 的蒸汽压(在  $100^\circ\text{C}$  时)分别为  $300\text{mmHg}$  和  $100\text{mmHg}$ 。假设  $100^\circ\text{C}$  时此溶液是由  $1\text{molA}$  和  $1\text{molB}$  组成。收集此液体上方的蒸汽, 然后冷凝, 再把此冷凝液体加热到  $100^\circ\text{C}$ , 然后再使此冷凝液体上方的蒸汽冷凝, 形成液体 X, 问在液体 X 中, A 的摩尔分数为多少?

25. 在  $80^\circ\text{C}$  时苯的蒸汽压为  $753\text{mmHg}$ , 甲苯的蒸汽压为  $290\text{mmHg}$ 。若有  $1/3\text{ mol}$  的苯和  $2/3\text{mol}$  的甲苯混合溶液, 问:

- (1) 此溶液的蒸汽压为多少? (2) 溶液上面蒸汽的组成如何?

(假设此溶液中的两个成分都服从拉乌尔定律)

26. 在  $25^\circ\text{C}$  时, 某液体上方的氧气体积为  $4\text{dm}^3$ , 压强为  $750\text{mmHg}$ 。用适当的方法除去氧气中的某液体蒸汽。再测量氧气的体积(在 STP 下)为  $3\text{dm}^3$ , 计算此液体的蒸汽压。(假设开始时氧气的液态蒸汽是饱和的)。

27.  $4\text{g}$  某物质溶于  $156\text{g}$  的苯中, 苯的蒸汽压从  $200\text{mmHg}$  减到  $196.4\text{mmHg}$ 。计算:

- (1) 此物质的摩尔分数。 (2) 此物质的分子量。

28. 在  $25^\circ\text{C}$  时  $3\%$  的阿拉伯胶水溶液(最简单的化学式为  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) 的渗透压为  $0.0272\text{atm}$ 。求此阿拉伯胶的分子量和聚合度?

29. 在  $30^\circ\text{C}$  时, 在水面上收集  $\text{N}_2$ , 此温度下水的蒸汽压为  $32\text{mmHg}$ 。水上方气体的总压力为  $656\text{mmHg}$ , 体积为  $606\text{cm}^3$ 。问: 此混合气体中, 氮气的摩尔数为多少?

30. 某酚的正常沸点为  $455.1\text{K}$ , 蒸发热为  $48.139\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。欲使沸点为  $400\text{K}$ , 问真空度应为多少  $\text{kPa}$ ?

31. 三氯甲烷在  $40^\circ\text{C}$  时蒸汽压为  $370\text{mmHg}$ , 在此温度和  $740\text{mmHg}$  气压下, 有  $4.00\text{dm}^3$  干燥空气缓缓通过三氯甲烷(即每个气泡都为三氯甲烷所饱和), 求:

- (1) 空气和三氯甲烷混合气体的体积是多少?  
(2) 被空气带走的三氯甲烷质量是多少克?

32. 在青藏高原某山地, 测得水的沸点为  $93^\circ\text{C}$ , 估计该地大气压是多少?

$$(\Delta H_{\text{evap}}=43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

33. 向某液态有机物(分子量为  $148.4$ ) 缓慢通入  $5\text{dm}^3, 1\text{atmN}_2$ 。当温度为  $110^\circ\text{C}$  时, 失重  $32\text{g}$ ,  $140^\circ\text{C}$  时失重  $1215\text{g}$ 。试求此有机物在  $110^\circ\text{C}$  及  $140^\circ\text{C}$  的饱和蒸汽压、摩尔汽化热和正常沸点。

34.  $10\text{g}$  非挥发性未知样品溶解在  $100\text{g}$  苯中, 然后将空气在此溶液内鼓泡, 流出的空气被苯的蒸汽所饱和, 这时溶液重量损失了  $1.205\text{g}$ (溶液的浓度在此过程中假定为不变); 在同样的温度下, 空气通过纯苯鼓泡, 流出的气体体积与前者相同时, 苯的蒸汽也达到了饱和, 引起的重量损失为  $1.273\text{g}$ , 求未知样品的分子量。

35. 在  $25^\circ\text{C}$  时, 固体碘的蒸汽压为  $0.31\text{mmHg}$ , 氯仿(液态)的蒸汽压为  $199.1\text{mmHg}$ , 碘的氯仿饱和溶液中碘的摩尔分数为  $0.0147$ , 计算:

- (1) 在这样的饱和溶液中, 平衡时碘的分压,  
(2) 此溶液的蒸汽压(假定服从拉乌尔定律)。

36. 在  $0^{\circ}\text{C}$  时, 1 大气压下, 水溶解纯  $\text{N}_2$  为  $23.54\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ , 溶解  $\text{O}_2$  为  $48.89\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ , 空气中含  $\text{N}_2$  79% 和  $\text{O}_2$  21% (体积百分数), 问溶解空气时, 水中空气的  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的体积百分数为多少?

37. 当  $20^{\circ}\text{C}$ 、氮气的压力为 730mmHg 时, 1000g 水中可溶解  $9.3\text{cm}^3$  氮气, 试求氮气的亨利常数?

38. 氧在 1atm 下,  $20^{\circ}\text{C}$  时的溶解度是  $3.1\text{cm}^3/100\text{cm}^3$  水, 问  $100\text{dm}^3$  雨水中最多含多少溶解了的氧气?

39. 由 0.550g 樟脑和 0.045g 有机溶质所组成的溶液的凝固点为  $157.0^{\circ}\text{C}$ 。若溶质中含 93.46% 的碳及 6.54% 的氢(重量百分比), 试求溶质的分子式。(已知樟脑的熔点为  $178.4^{\circ}\text{C}$ )

40. 现有 25mg 的未知有机物溶在 1.00g 的樟脑中, 樟脑的熔点下降 2.0K, 问此未知有机物的分子量为多少? (樟脑  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  的  $K_f=40$ )

41. 今有两种溶液: 一种为 1.5g 尿素溶在 200g 水内, 另一种为 42.72g 未知物溶在 1000g 水内。这两种溶液在同一温度时结冰。问这个未知物的分子量为多少?

42. 某 6g 溶质, 溶解于 100g 水中, 冰点降低了 1.02K, 计算此溶质的分子量。

43. 用 0.244g 的苯甲酸溶在 20g 苯中, 冰点为  $5.232^{\circ}\text{C}$ , 纯苯的冰点为  $5.478^{\circ}\text{C}$ , 计算在此溶液中苯甲酸的分子量。写出在此溶液中苯甲酸的分子式。

44. 在  $0^{\circ}\text{C}$  时, 1 大气压的氮气在水中的溶解度为  $23.54\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ , 1 大气压的氧气在水中的溶解度为  $48.89\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ , 空气中的水和无空气水的冰点差为多少?

45. 在  $100\text{cm}^3$  含有 2.30g 甘油, 这时冰点为  $-0.465^{\circ}\text{C}$ 。计算: 溶解在水中的甘油的近似分子量。

46. 当  $\text{CO}_2$  的压力为 760mmHg, 每 100g 水中能溶解 335mg 的  $\text{CO}_2(0^{\circ}\text{C})$ , 试计算: 当  $\text{CO}_2$  的压力为 5atm, 温度为  $0^{\circ}\text{C}$  时, 1kg 水能溶解多少毫克  $\text{CO}_2$ ? 此溶质的冰点是多少?

47. 水溶液中含 5% 尿素( $M=60.05$ )和 10% 的葡萄糖( $M=180.02$ )。试求此溶液的凝固点。

48. 乙二醇( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ )通常与水混合, 在汽车水箱中作为抗冻液体。

(1) 如果要求溶液在  $-20^{\circ}\text{C}$  才能结冻, 问此水溶液的质量摩尔浓度为多少?

(2) 需多大体积的乙二醇(密度为  $1.11\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 加到  $30\text{dm}^3$  水中, 才能配成(1)中所要求的浓度?

(3) 在 1atm 下, 此溶液的沸点为多少?

49. 把 5g 未知有机物溶解在 100g 的苯中, 苯的沸点升高了 0.65K。求此未知有机物的分子量? ( $K_b=2.64$ )

50. 把 5.12g 萘( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ )溶在 100g 的  $\text{CCl}_4$  中,  $\text{CCl}_4$  的沸点升高了 2.00K。求  $\text{CCl}_4$  的摩尔沸点升高常数是多少?

51. 一水溶液, 凝固点为  $-1.50^{\circ}\text{C}$ , 试求:

(1) 该溶液的沸点, (2)  $25^{\circ}\text{C}$  时的蒸汽压, (3)  $25^{\circ}\text{C}$  时的渗透压。

52. 在  $40^{\circ}\text{C}$  下人类的血液的渗透压为 7.7atm, 试求:

(1) 人类血液的浓度, (2) 若  $c = m$ , 求血液的凝固点。

53. 马的血红蛋白是血液中红细胞的一种蛋白质。分析此血红蛋白的无水化合物，发现有 0.328% 的铁。问此马的血红蛋白的最小分子量为多少？有人在一个实验中发现每升含 80g 血红蛋白的溶液，在 4°C，渗透压为 0.026atm。问：

(1) 此血红蛋白的正确分子量为多少？

(2) 比较两个结果，可以得到一个血红蛋白分子中有几个铁原子？

54. 在 100ml 水中含有 1.35g 的蛋白质溶液，在 25°C 时它的渗透压为  $9.9 \times 10^{-3}$  atm。问：此蛋白质的分子量为多少？

55. 在 25°C 时，5.0g 聚苯乙烯溶于  $1 \text{ dm}^3$  苯中，其渗透压为 7.6mmHg，求：聚苯乙烯的分子量。

56. 试求 17°C、含 17.5g 蔗糖的  $150 \text{ cm}^3$  蔗糖水溶液的渗透压。

57. 计算冰点为  $-0.035^\circ\text{C}$  的水溶液，在 25°C 时它的渗透压是多少？

58. 葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )、蔗糖( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )和氯化钠三种溶液,它们的浓度都是  $1\%(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ ，试比较三者渗透压的大小。

59. 在 0°C 时每升溶液含有 45.0g 蔗糖的水溶液的渗透压为 2.97atm，试求气体常数。

60. 近年来，在超临界  $\text{CO}_2$  (临界温度  $T_c = 304.3\text{K}$ ；临界压力  $p_c = 72.8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) 中的反应引起广泛关注。该流体的密度在临界点附近很容易调制，可认为是一种替代有机溶剂的绿色溶剂。该溶剂早已用于萃取咖啡因。然而，利用超临界  $\text{CO}_2$  的缺点之一是二氧化碳必须压缩。

(1) 计算将二氧化碳从 1bar 压缩到 50bar 所需的能量，其最终体积为 50ml，温度为 298K，设为理想气体。实际气体用范德瓦尔斯方程描述（尽管仍是近似的）：

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

对于  $\text{CO}_2$ :  $a = 3.59 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$        $b = 0.0427 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 分别计算在温度为 305K 和 350K 下为达到密度  $220 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $330 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，and  $440 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  所需的压力。超临界流体的性质，如二氧化碳的溶解能力和反应物的扩散性与液体的密度关系密切。上问的计算表明，通过改变压力可调制密度。

(3) 在哪一区域——近临界点还是在较高压力/温度下更容易调制流体的密度（利用临界常数和 5.2 问的计算结果）？在超临界二氧化碳中氧化醇类，如将苄醇氧化为苯甲醛，是一种超临界工艺。反应在催化选择性效率为 95% 的  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂作用下进行。

(4) (a) 写出主要反应过程的配平的反应式。(b) 除完全氧化外，进一步氧化时还发生哪些反应？在另一超流体工艺——合成有机碳酸酯和甲酰胺的例子中，二氧化碳既是溶剂，又可作为反应物替代光气或一氧化碳。

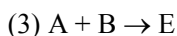
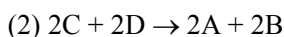
(5) (a) 写出甲醇和二氧化碳反应得到碳酸二甲酯的配平的方程式。如以光气为反应物如何得到碳酸二甲酯？(b) 用适当的催化剂可用吗啉和二氧化碳合成甲酰基吗啉。该反应还需添加什么反应物？写出反应式。若用一氧化碳替代，反应式将如何改变？

(6) 用绿色化学的观念给出用  $\text{CO}_2$  代替一氧化碳和光气的 2 个理由。与以  $\text{CO}$  或  $\text{COCl}_2$  为反应物对比，再给出用  $\text{CO}_2$  为反应物的 1 个主要障碍（除必须对二氧化碳进行压缩外）。

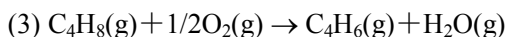
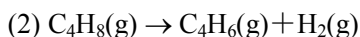
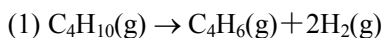


## 第二章 化学热力学基础及化学平衡

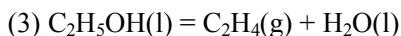
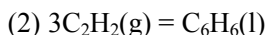
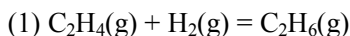
1. 有一活塞，其面积为  $60\text{cm}^2$ ，抵抗  $3\text{atm}$  的外压，移动了  $20\text{cm}$ ，求所作的功。  
(1)用焦耳； (2)用卡来表示。
2.  $1\text{dm}^3$  气体在绝热箱中抵抗  $1\text{atm}$  的外压膨胀到  $10\text{dm}^3$ 。计算：  
(1)此气体所作的功；(2)内能的变化量；(3)环境的内能变化量。
3. 压力为  $5.1\text{atm}$ ，体积为  $566\text{dm}^3$  的流体，在恒压过程中，体积减少到  $1/2$ ，  
(1)求对流体所作的功  
(2)求流体的内能减少  $365.75\text{kJ}$  时，流体失去的热量？
4. 在一汽缸中，放入  $100\text{g}$  的气体。此气体由于压缩，接受了  $2940\text{kJ}$  的功，向外界放出了  $2.09\text{kJ}$  的热量。试计算每千克这样的气体内能的增加量。
5. 在  $1\text{atm}$ 、 $100^\circ\text{C}$  时，水的摩尔汽化热为  $40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求： $1\text{mol}$  水蒸汽和水的内能差？  
(在此温度和压力下，水蒸汽的摩尔体积取作  $29.7\text{dm}^3$ )
6. 某体系吸收了  $3.71\text{kJ}$  的热量，向外部作了  $1.2\text{kJ}$  的功，求体系内部能量的变化。
7. 某体系作绝热变化，向外部作了  $41.16\text{kJ}$  的功，求此体系内能的变化量。
8. 有一气体，抵抗  $2\text{atm}$  的外压从  $10\text{dm}^3$  膨胀到  $20\text{dm}^3$ ，吸收了  $1254\text{J}$  的热量，求此气体的内能变化？
9. 一理想气体在恒定的一大气压下，从  $10\text{dm}^3$  膨胀到  $16\text{dm}^3$ ，同时吸热  $125.4\text{J}$  的热量，计算此过程的  $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。
10. 在  $300\text{K}$  时  $3\text{mol}$  的理想气体等温膨胀，它的内压为  $8\text{atm}$ ，抵抗  $2\text{atm}$  的恒压力作功，体积增加到 4 倍，试求  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。
11. 现有  $2\text{dm}^3$  氮气在  $0^\circ\text{C}$  及  $5\text{atm}$  下抵抗  $1\text{atm}$  的恒外压作等温膨胀，其最后的压力为  $1\text{atm}$ ，假设氮气为理想气体，求此过程的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  及  $Q$ 。
12. 在  $1\text{atm}$  下， $2\text{molH}_2$  和  $1\text{molO}_2$  反应，在  $100^\circ\text{C}$  和  $1\text{atm}$  下生成  $2\text{mol}$  水蒸汽，总共放出了  $115.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  热量。求生成每摩尔  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  时的  $\Delta H$  和  $\Delta U$ 。
13. 在  $25^\circ\text{C}$  和恒压下 ( $1\text{atm}$ )， $1/2\text{molOF}_2$  同水蒸气反应，反应式如下：  
$$\text{OF}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{HF}(\text{g})$$
放出  $161.35\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  的热量，试计算每摩尔  $\text{OF}_2$  同水蒸气反应的  $\Delta H$  和  $\Delta U$ 。
14. 当反应:  $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  在恒容的弹式量热计内进行，放出热量  $87.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算：此反应的  $\Delta H$  和  $\Delta U$  是多少？ ( $25^\circ\text{C}$  时)
15. 已知  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D} \quad \Delta H^\circ = -41.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{E} \quad \Delta H^\circ = 20.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
试计算下列各反应的  $\Delta H^\circ$   
(1)  $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{B}$



16. 计算下列三个反应的 $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta G^\circ_{298}$ 和 $\Delta S^\circ$ ，从中选择制备丁二烯的反应。



17. 利用附表中燃烧热的数据，计算下列反应的反应热 $\Delta H^\circ_{298}$ ：



18. 已知反应：

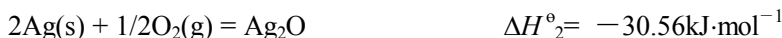
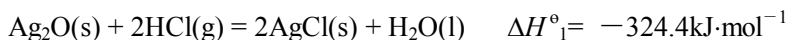


求： $C(\text{石墨}) = C(\text{金刚石})$ 的 $\Delta H^\circ_{298} = ?$

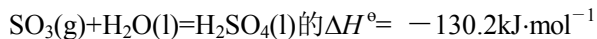
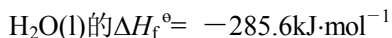
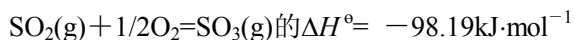
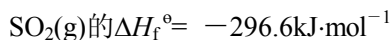
19. 从下列热反应方程式求出  $PCl_5(s)$  的标准摩尔生成热(温度为  $25^\circ\text{C}$ )



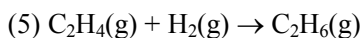
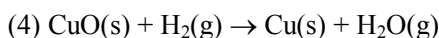
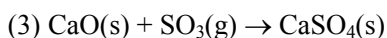
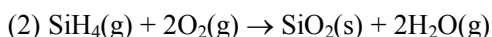
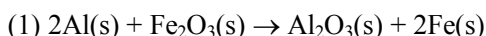
20. 从下列数据计算  $AgCl$  在  $25^\circ\text{C}$  时标准生成热。



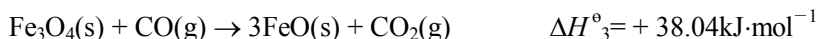
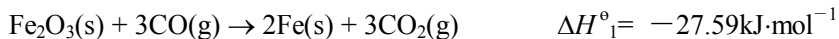
21. 根据硫生成  $SO_2$ ， $SO_2$  在铂的催化下，被氧化生成  $SO_3$ ， $SO_3$  溶于  $H_2O$  生成  $H_2SO_4(l)$  等反应，利用下面的数据；计算  $H_2SO_4(l)$  的生成热。已知：



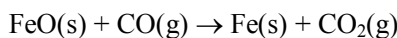
22. 利用附表中生成焓( $\Delta H_f^\circ$ )数据，计算下列反应的 $\Delta H^\circ$



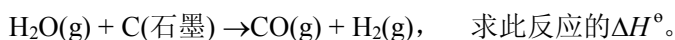
23. 已知下列热化学方程式



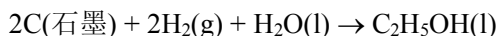
不用查表，计算下列反应的 $\Delta H^\circ$



24. 水蒸汽与石墨反应得到 CO 和 H<sub>2</sub>O(水煤气)，此反应为

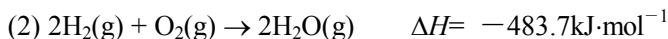
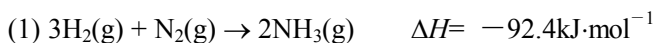


25. 从乙醇、石墨和氢气的燃烧热来计算下列反应的 $\Delta H^\circ$



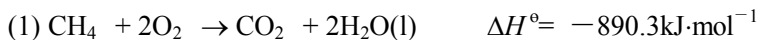
若把反应物 H<sub>2</sub>O(l)换成 H<sub>2</sub>O(g)，试求上述反应的 $\Delta H^\circ$ 。

26. 已知某温度下，下列反应的焓变化：



计算：反应  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的焓变化。说明在此温度下，此正反应是吸热还是放热的。

27. 由下面的热化学方程式，计算 CH<sub>4</sub> 的标准生成焓。

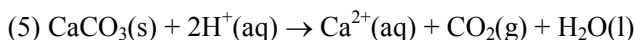
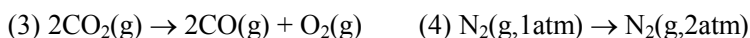


28. 丙酮 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 的 $\Delta H_f^\circ$  为  $-256.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，温度为 25℃，计算：

(1) 在一定压力下的燃烧热；

(2) 2g 丙酮燃烧所放出的热量。

29. 预言下列从左到右的过程，熵是增加的还是减少的？



30. 在 1atm 及 146.5℃ 下， $\text{AgI}_{(\alpha)} = \text{AgI}_{(\beta)}$  是一个可逆转变。其转换能是  $6.395\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。问 2mol 的  $\text{AgI}_{(\beta)}$  变为  $\text{AgI}_{(\alpha)}$ ，其熵的变化量  $\Delta S$  是多少？

31. 指出下列(1)、(2)、(3)中各对过程中，哪一个熵变更大？试解释。

(1) 0℃ 的冰变 0℃ 的水蒸汽与 0℃ 的水变成 0℃ 的水蒸汽；

(2) 一液体在比已知温度下的蒸汽压要低的外压情况下变成气体与一液体在与已知温度下的蒸汽压相等的外压情况下变成气体；

(3) 一气体从 30℃ 可逆地加热到 70℃ 与一同样的气体从 30℃ 不可逆地加热到 80℃。

32. 计算 25°C 由氧及氢生成水蒸汽的熵变化, 已知 O<sub>2</sub> 的 S° 是 204.8J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 的 S° 是 130.5J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O 的 S° 是 188.5J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。

33. 正己烷的沸点为 68.7°C, 在沸点时, 汽化热为 28.83kJ·mol<sup>-1</sup>, 若 1mol 该液体完全汽化成饱和蒸汽时, 其熵变化若干?

34. 在一个很大的室内, 保持空气在 294K, 室外的空气在 250K 时, 一小时由壁向外传 5058kJ 的热量。求:

(1)室内的空气, (2)室外的空气, (3)宇宙三者的熵变化?

35. (1)求 1g 0°C 的冰融化成同温度的水时, 熵的增量? (其中冰的溶解热为 334.4J·g<sup>-1</sup>)

(2)求 1atm 下, 100°C 时 1g 水蒸发成同温度的水蒸气时熵的增量? (其中水的汽化热为 2.253kJ·g<sup>-1</sup>)

36. 一定量的理想气体, 在一独立的体系中, 温度为 400K 时, 作等温可逆膨胀。在此过程中, 从热源吸入 836J 热量, 求:

(1)气体的熵变化, (2)热源的熵变化, (3)宇宙的熵变化。

37. 判断下列说法是否正确? 为什么?

(1) 自发过程是体系的熵减少的过程;

(2) 在温度、压力不变时, 自发过程为只作  $pV$  功时的自由能增加的过程;

(3) 自发过程是吸热反应的过程。

38. 下列反应是放热反应:  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

试判断哪一个反应方向是自发进行的方向。

39. (1)甲烷和硫化氢的反应是吸热反应:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{CS}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

升高温度, 对反应有什么影响?

(2)氯气和氧气之间的反应是吸热反应:  $2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}_2\text{O}(\text{g})$

升高温度, 对反应有什么影响?

40. 对于 298K 时的 CO<sub>2</sub> 和石墨的反应:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

$$\Delta H^\circ = +172.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = +175.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

试说明:

(1)此反应的  $\Delta S$  为正值理由。

(2)问此反应能否自发进行(用计算来说明)。

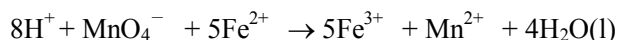
(3)试求在什么温度以上, 此反应能自发进行。

41. 已知反应(1)、(2)的  $\Delta G^\circ_{298}$  分别为  $\Delta G^\circ_1 = -142.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_2 = -113.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(1)  $16\text{H}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- \rightarrow 5\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(2)  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$

试求下面反应的  $\Delta G^\circ$

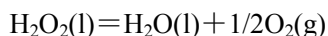




42. 已知:  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}): \Delta G_f^\circ = -118.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}): \Delta G_f^\circ = -236.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

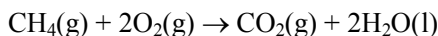
求下面反应的标准自由能的变化



43. 已知:

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H^\circ$	-74.82	—	-392.9	-285.5 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$S^\circ$	186.01	49.0	51.06	16.75 ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

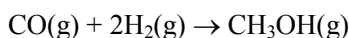
试求下面反应的标准自由能的变化 $\Delta G^\circ_{298}$



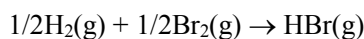
44. 已知:  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}): \Delta G^\circ_{298} = -162.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{CO}(\text{g}): \Delta G^\circ_{298} = -135.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

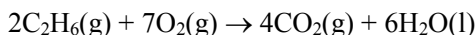
试求下面反应的 $\Delta G^\circ_{298\text{k}}$



45. 计算下面反应在  $25^\circ\text{C}$  时的 $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$ 。

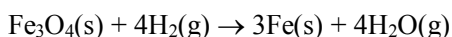


46. 计算下面反应的 $\Delta G^\circ$ (在  $25^\circ\text{C}$  时)

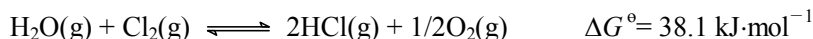


47. 已知:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 $\Delta H_f^\circ = -1.117 \times 10^3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = -1.014 \times 10^3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

计算  $25^\circ\text{C}$  时下面反应的 $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$ 。

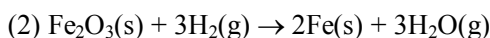
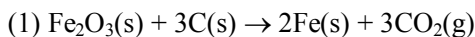


48. 已知:



计算  $\text{HCl}(\text{g})$  在  $25^\circ\text{C}$  时的标准生成自由能。

49. 由铁矿石生产铁有两种可能途径:



上述哪个反应可在较低的温度下进行?

50. 利用  $298\text{K}$  时的下列数据, 估计在  $1\text{atm}$  下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  能用碳来还原的温度。



$$S^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3)=180\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad S^{\circ}(\text{Fe})=27\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S^{\circ}(\text{CO})=198\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

51. 利用问题 50 中对于反应  $\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$  所给数据和下列数据

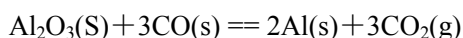
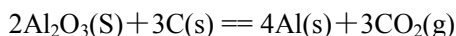


$$S^{\circ}(\text{Ti})=30\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad S^{\circ}(\text{TiO}_2)=50.5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

估计反应  $\text{TiO}_2 + 2\text{C} = \text{Ti} + 2\text{CO}$  的温度(以 K 为单位)

52. 氧化银和氧化铜在室温下是稳定的,但在高温空气中不稳定。试计算在含氧 20% (体积)的空气中,  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$  发生分解的最低温度。(假设  $\Delta H^{\circ}$  和  $\Delta S^{\circ}$  不随温度而变化)

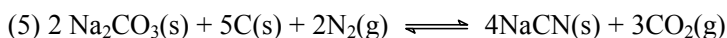
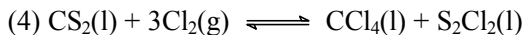
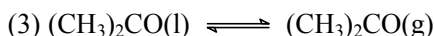
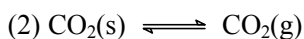
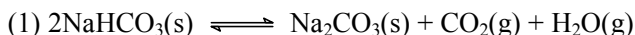
53. 计算下列两个反应  $\Delta H^{\circ}$ 、 $\Delta G^{\circ}_{298}$  和  $\Delta S^{\circ}$ , 并讨论用焦炭还原炼制金属铝的可能性。



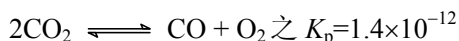
54. 写出平衡常数  $K_c$  的表达式(由各单质气体生成下面的 1mol 气体化合物):



55. 写出下列各可逆反应的平衡常数  $K_c$  的表达式



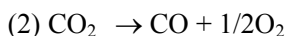
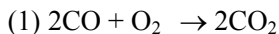
56. 在 1120°C 时  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  之  $K_p=2$



求:  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  的  $K_p$ 。

57. 已知: 2800K 时反应  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  的平衡常数  $K_p=6.443$ 。

求同温度下, 下列反应(1)、(2)的  $K_p$ 。



58. 某气体  $\text{X}_2\text{Z}$  在通常的温度下稳定,但当加热时,部分离解成气体 Z, 假设一气体  $\text{X}_2\text{Z}$  样品的最初状态为 27°C 和 1atm, 把它放入一固定体积的长颈瓶中, 加热到 627°C, 如果压强增加到 4.20atm, 问  $\text{X}_2\text{Z}$  的离解度为多少?

59. 在 550°C, 平衡时总压强为 1atm, 光气  $\text{COCl}_2$  部分离解为 CO 和  $\text{Cl}_2$ 。离解后混合气体每升重 0.862g, 求光气的离解度?

60. 在 800°C 到 1200°C 之间, 磷蒸气由  $\text{P}_4$  和  $\text{P}_2$  混合组成。在 1000°C 和 0.200atm 下, 磷蒸气的密度为  $0.178\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。问在此条件下,  $\text{P}_4$  离解成  $\text{P}_2$  的离解度是多少?

61.  $3\text{dm}^3$  的瓶内装有压强为 0.5atm 的氯气, 再加入 0.1mol 的  $\text{PCl}_5$ 。求在 250°C 时  $\text{PCl}_5$  的离解度。(  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ , 当  $t=250^\circ\text{C}$  时,  $K_p=1.78$ )

62. 一平衡体系  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 。在某温度和 1atm 时  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解百分率为 50%，问压强增加至 2atm 时， $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解百分率为多少。

63. 设有 1.588g 的  $\text{N}_2\text{O}_4$ ，按下式进行部分分解  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  在 25°C 时达到平衡后，体积为 0.500dm<sup>3</sup>，总压强维持 760mmHg，求 25°C 时  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解度？

64. 在 45°C 时  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_c=0.0269$ 。如果  $2.50 \times 10^{-3}$  mol 的  $\text{NO}_2$  放入一个 0.35dm<sup>3</sup> 的长颈瓶中，平衡时， $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$  的浓度各为多少？

65. 在 600K 时，反应  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 1/2\text{N}_2(\text{g})+3/2\text{H}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_c=0.395$ 。如果把 1.00g  $\text{NH}_3$  注入 1.00dm<sup>3</sup> 的容器中，在 600K 达到平衡，问将会产生多大的压强？

66.  $\text{COCl}_2$  光气在足够高的温度下可以部分分解成气体  $\text{CO}$  和  $\text{Cl}_2$ 。在一实验中，把 0.631g 的  $\text{COCl}_2$  注入 0.472dm<sup>3</sup> 的容器中，在 900K 时产生的总压强为 1.872atm。试计算光气的离解百分数？

67. 有一反应： $2\text{X} + \text{Y} = \text{X}_2\text{Y}$  ( $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{X}_2\text{Y}$  都为气体)。现把 3mol  $\text{X}$  和 3mol  $\text{Y}$  放入 1dm<sup>3</sup> 容器中，平衡时， $\text{X}_2\text{Y}$  为 0.6mol，求：

(1)平衡时  $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  各为多少摩尔？

(2)平衡常数  $K_c$ 、 $K_p$  (若在 100°C 达到平衡)。

68. 反应  $\text{XY}_2 = \text{X} + 2\text{Y}$  中三种皆为理想气体。在体积为 10.0dm<sup>3</sup> 的容器中，起初  $\text{XY}_2$  有 0.40mol，现加入催化剂，使  $\text{XY}_2$  离解。达到平衡时，混合物的压强为 1.20atm，温度为 300K，求  $K_p$ 。

69. 反应  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2$ ，在温度为 600°C 时平衡常数  $K_p$  为 1.15。若混合物原先有 1mol 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、2mol 的  $\text{CO}$ 、0.5mol 的  $\text{FeO}$  和 0.3mol 的  $\text{CO}_2$ ，如果总压是 5atm，求平衡时各物质的摩尔数？

70. 在温度为 1482.53K，总压为 10atm 时，蒸气平衡时的质量组成为： $\text{Na}(\text{g})$  71.30%， $\text{Na}_2(\text{g})$  28.70%，计算此反应  $2\text{Na}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2(\text{g})$  的  $K_p$  值。

71. 在 250°C 时，为要在 1dm<sup>3</sup> 容器中生成 0.1mol·dm<sup>-3</sup> 的氯气，需通入  $\text{PCl}_5$  若干摩尔？

$$K_p=1.78$$

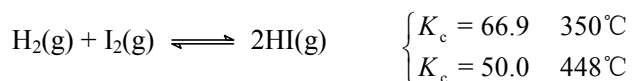
72. 合成氨的原料中，氮和氢的摩尔比为 1:3。在 400°C 和 10atm 下平衡时，可产生 3.85% 的  $\text{NH}_3$  (体积百分数)，求：

(1)反应  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  的  $K_p$ 。

(2)如果要得到 5% 的  $\text{NH}_3$ ，总压需要多少？

(3)如果将混合物的总压增加到 50atm，平衡时  $\text{NH}_3$  的体积百分数为多少？

73. 已知下列反应的在不同温度下平衡常数，求正反应是吸热还是放热的，并解释之。



74. 下列可逆反应达到平衡:

$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g)$ 。在两升的容器内反应物 A 的量为 1.2mol, B 的量为 0.8mol(初始)。达到平衡后, A 的量为 0.9mol, 求此反应的  $K_c$ 。

75. 把 1.0g 的  $PCl_5$  放入  $250cm^3$  的长颈瓶中, 长颈瓶加热到  $250^\circ C$ ,  $PCl_5$  离解并达到平衡,  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 。在平衡时  $Cl_2$  的量为 0.25g, 问在  $250^\circ C$  时, 这个离解反应的  $K_c$  为多少?

76. 在一定的温度下,  $SO_2$  和  $O_2$  作用生成  $SO_3$  的反应, 其平衡常数为  $K_p=2.25$ , 设在该温度下参加反应的  $SO_2$  为 5mol,  $O_2$  为 4mol, 要使平衡时有 80% 的  $SO_2$  转变为  $SO_3$ , 问反应的总压应当是多少?

77. 在  $27^\circ C$  和 1atm 下,  $NO_2$  相对于  $H_2$  的密度为 38.34, 求:

(1)  $NO_2$  的转化率为多少?

(2) 这温度下的平衡常数  $K_c$ ,  $K_p$  为多少? ( $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ )

78. 固体碳酸铵按如下的方程式分解:



在某一高温下,  $NH_3$ 、 $CO_2$  和  $H_2O$  气体的总压是由纯的固体碳酸铵分解产生。在平衡时, 其总压为 0.400atm,

(1) 计算此反应的平衡常数。

(2) 如果  $p_{H_2O}$  通过外界手段调到 0.200atm, 在  $(NH_4)_2CO_3(s)$  还有留存的情况下  $p_{NH_3}$  和  $p_{CO_2}$  的压强为多少?

79. 为测定  $445^\circ C$  时反应  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  的平衡常数, 把 0.915g  $I_2$  和 0.0197g  $H_2$  在  $445^\circ C$  时反应直至平衡建立, 还留下 0.0128g  $H_2$  没有反应。

计算此反应的平衡常数  $K_c$ 。

80. 在  $T=750K$ ,  $p=300atm$ , 分子比  $H_2:N_2=3:1$  时, 反应:

$1/2N_2 + 3/2H_2 \rightleftharpoons NH_3$  的  $K_p=0.00658$ 。设最初掺有惰性气体的原料气共有 2mol, 通过计算说明当惰性气体之摩尔分数分别为 0.08, 0.20, 0.40 时, 对平衡的影响。

81. 从实验得知五氯化磷蒸气能分解如下:  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

长颈瓶中起先只含纯  $PCl_5$ , 在 2atm 下加热到  $250^\circ C$  时有 69%  $PCl_5(g)$  离解, 计算在  $250^\circ C$  时, 此离解反应的  $K_p$ 。

82. 在一个真空容器中, 混合 2mol 的  $CH_4$  气体和 1mol 的  $H_2S$  气体, 当加热到  $727^\circ C$  时, 气体反应  $CH_4 + 2H_2S \rightleftharpoons CS_2 + 4H_2$  建立了平衡, 这个容器内的总压是 0.9atm, 氢气的分压是 0.2atm, 求这个容器的体积。

83. 对于合成氨的反应: ( $N_2:H_2=1:3$ )

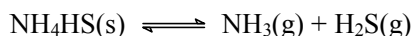
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  在  $500^\circ C$  时平衡常数  $K_p=1.5 \times 10^{-5}(\text{atm})$ 。求压强为  $p=300atm$  时, 达到平衡时的氨的摩尔分数。

84. 在反应  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$  中,  $\text{CO}$  与  $\text{Cl}_2$  以相同的摩尔数相互作用, 当平衡时,  $\text{CO}$  仅剩下一半, 如果反应前混合物的总压为  $1\text{atm}$ , 平衡时气体总压为多少?

85. 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$  时  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  的平衡混合物的密度为  $3.18\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 求:

- (1)混合气体的平均分子量。 (2)该条件下  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解度。  
(3) $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分压。 (4)反应  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  的平衡常数  $K_p$ 。

86. 固态的  $\text{NH}_4\text{HS}$  分解时建立下列平衡:



当  $25.9^\circ\text{C}$  时, 平衡的气体总压是  $0.658\text{atm}$ 。假设在此温度下, 固体  $\text{NH}_4\text{HS}$  在密闭容器中分解, 瓶内原有  $0.45\text{atm}$  的  $\text{H}_2\text{S}$  存在, 求平衡时各气体的分压。

87. 在  $1000^\circ\text{C}$  时  $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$  的  $K_p=0.403$ , 求欲得  $1\text{molFe}$  需通入多少摩尔  $\text{CO}$ ?

88. 在  $8.2^\circ\text{C}$  时将  $0.5\text{mol}$  的  $\text{N}_2\text{O}_4$  溶于  $450\text{cm}^3$  的  $\text{CHCl}_3$  中, 分压达到平衡, 问平衡时溶液中  $\text{NO}_2$  的浓度若干? 已知在  $8.2^\circ\text{C}$  时  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  的平衡常数  $K_c=1.08\times 10^{-5}$ 。

89. 由  $1.5\text{mol}$  的  $\text{NO}$ 、 $1.0\text{mol}$  的  $\text{Cl}_2$  和  $2.5\text{mol}$  的  $\text{NOCl}$  混合在  $15\text{dm}^3$  的容器中, 在  $230^\circ\text{C}$  反应为  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$ 。平衡时,  $\text{NOCl}$  为  $3.06\text{mol}$ , 试计算:

- (1)平衡时  $\text{NO}$  的摩尔数。  
(2)平衡常数  $K_c$ 、 $K_p$ 。

90. 在一定温度下, 一定量的  $\text{PCl}_5$  的气体体积为  $1\text{dm}^3$ , 此时  $\text{PCl}_5$  有  $50\%$  解离为  $\text{PCl}_3$  和  $\text{Cl}_2$ , 用质量作用定律说明在下列情况下, 解离度是增加还是减少? (此时压强为  $1\text{atm}$ )

- (1)降低压强, 使体积变为  $2\text{dm}^3$ 。  
(2)保持体积不变, 加入  $\text{N}_2$ , 使压强为  $2\text{atm}$ 。  
(3)保持压强不变, 加入  $\text{N}_2$  使体积为  $2\text{dm}^3$ 。  
(4)保持压强不变, 加入  $\text{Cl}_2$  使体积变为  $2\text{dm}^3$ 。  
(5)保持压强不变, 加入  $\text{PCl}_3$  使体积变为  $2\text{dm}^3$ 。

91. 溴化亚硝酰( $\text{NOBr}$ )是一种气态化合物, 能由下面的反应生成:  $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOBr}$ 。在  $25^\circ\text{C}$  时, 这个反应的平衡常数为  $116(\text{atm})^{-1}$ , 这时所有的物质都为气态物质。这个反应是放热的,

(1)假设这些物质都引入了一个反应室中, 各自的分压为:  $\text{NOBr}$ :  $0.8\text{atm}$ ;  $\text{NO}$ :  $0.4\text{atm}$ ;  $\text{Br}_2$ :  $0.2\text{atm}$ ; 这样会不会发生反应? 如果会, 是  $\text{NOBr}$  的净生成还是它的净分解? 试解释。

(2)在  $25^\circ\text{C}$  建立平衡后温度升高到  $100^\circ\text{C}$ , 由于温度变化,  $\text{NOBr}$  是净生成还是净分解? 试解释。

(3)假设氮注入在  $25^\circ\text{C}$  上式反应已达到平衡的长颈瓶中, 直至长颈瓶的压强为平衡时的两倍, 对于存在的  $\text{NOBr}$  的量有否影响?

92. 计算  $\text{C}(\text{石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$ , 在  $25^\circ\text{C}$  时的平衡常数。

已知  $\Delta H^\circ = -74.78\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = -80.59\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

93. 在 1200K 和石墨存在的情况下,  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ 。平衡混合物中 CO 占摩尔分数为 98.3%,  $\text{CO}_2$  占 1.69%, 总压为 1atm, 问:

- (1) CO 和  $\text{CO}_2$  分压为多少?
- (2) 平衡常数  $K_p$  为多少?
- (3) 此反应的  $\Delta G$  为多少?

94. 求下列各反应的  $\Delta G^\ominus$  和平衡常数  $K$ , (所需数据, 见附表)

- (1)  $4\text{I}^-(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{I}_2(\text{g})$
- (2)  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$
- (3)  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (4)  $\text{Ca}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{l})$

95. 在 448°C 时反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  的  $K_p=66.9$ , 在 350°C 该反应的  $K_p=50.0$ 。

- (1) 计算在这个温度范围内的  $\Delta H^\ominus$
- (2) 计算在这两个温度下, 反应的  $\Delta G^\ominus$

96. 在 700K 时, 反应:  $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的  $\Delta G_{700}^\ominus = -13.46\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 计算此反应的  $K_p$  值。

97. 在 395°C 时反应  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$  的  $K_p$  为  $4.56 \times 10^{-2}$ , 计算此反应的  $\Delta G_{668}^\ominus$ 。

98.  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  平衡体系的  $K_p$  和温度  $t^\circ\text{C}$  的关系如下:

$K_p$	0.141	0.308	0.628
$t(^{\circ}\text{C})$	25	35	45

- (1) 将  $\lg K_p$  对  $1/T$  作图
  - (2) 从直线的斜率求  $\Delta H^\ominus$
  - (3) 计算每一个温度的  $\Delta G^\ominus$
  - (4) 计算每一个温度的  $\Delta S^\ominus$
99. 已知  $\text{BaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$   $\Delta_r H_m^\ominus = -103\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{aq} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$   $\Delta_r H_m^\ominus = -52\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{aq} = \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$   $\Delta_r H_m^\ominus = +64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

请回答下列问题。若能, 给出答案; 若不能, 简述原因。

- (1) 能求得  $\text{BaO}(\text{s})$  的溶解热吗?
- (2) 能求得  $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$  转变成  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  能量变化吗?
- (3) 能求得 “ $\text{O}^{2-}$ ” (s) +  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{OH}^-(\text{s})$  的能量吗?
- (4) 能求得 “ $\text{O}^{2-}$ ” (s) + aq  $\rightarrow 2\text{OH}^-(\text{s})$  的能量吗?

100. 在 298.15K 时  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准生成吉布斯函数分别为:  $-1796$ 、 $-1320$ 、 $-237(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ , 水的饱和蒸气压为 3575Pa。

- (1) 判断在 298.15K 时, 将  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  放入饱和水蒸气的空气中是否会分解。
- (2) 求 298.15K 时  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的分解压力。

### 第三章 化学动力学基础

1. 有 A 气体和 B 气体进行反应，若将 A 气体浓度增加一倍，速率增加 400%，若将 B 气体的浓度增加一倍，速率增加 200%，试写出反应式。

2. 下列生成 NO<sub>2</sub> 的反应： $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  其反应速率表示式为

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

如果压力增加到原来的两倍，试计算速率之变化。

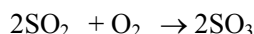
3. 在抽空的刚性容器中，引入一定量纯 A 气体，发生如下反应：

$\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{g})$ 。设反应能进行完全，经恒温到 323K 时，开始计时，测定体系总压随时间的变化关系如下：

$t / \text{min}$	0	30	50	$\infty$
$p_{\text{总}} / \text{kPa}$	53.33	73.33	80.00	106.66

求该反应级数及速率常数

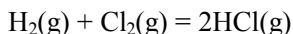
4. 若气体混合物体积缩小到原来的 1/3，下列反应的初速率变化为多少？



5. 在 308K 时，反应  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$  的  $k = 1.35 \times 10^{-5}$ ，在 318K 时， $k = 4.98 \times 10^{-5}$ ，试求这个反应的活化能？

6. CH<sub>3</sub>CHO 的热分解反应是： $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  在 700K 时， $k = 0.0105$ ，已知  $E_a = 188.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求 800K 时的  $k$ 。

7. 已知 HCl(g) 在 1atm 和 25℃ 时的生成热为  $-88.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应



的活化能为  $112.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算逆反应的活化能。

8. 某一个化学反应，当温度由 300K 升高到 310K 时，反应速率增加了一倍，试求这个反应的活化能。

9. 某化学反应，在 300K 时，20min 内反应完成了 50%，在 350K 时，5min 内反应完成了 50%，计算这个反应的活化能。

10. 已知在 320℃ 时反应  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  是一级反应，速率常数为  $2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。试求：(1) 10.0g SO<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> 分解一半需多少时间？

(2) 2.00g SO<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> 经 2h 之后还剩多少克？

11. 在人体内，被酵母催化的某生化反应的活化能为  $39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当人发烧到 313K 时，此反应的速率常数增大到多少倍？

12. 蔗糖催化水解  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  是一级反应，在 25℃ 速率常数为  $5.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。试求：

(1) 浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  蔗糖溶液分解 10% 需要多少时间？

(2) 若反应活化能为  $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，那么在什么温度时反应速率是 25℃ 时的十分之一？

13. 反应  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  在一定温度下, 某密闭容器中等摩尔的比 NO 与  $\text{H}_2$  混合物在不同初压下的半衰期为

$p_0(\text{mmHg})$	355	340.5	288	251	230	202
$t_{1/2}(\text{min})$	95	101	130	160	183	224

求反应级数。

14. 环戊二烯(沸点  $40^\circ\text{C}$ )易在气相中形成双聚:  $2\text{C}_5\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{g})$

现将  $0.50\text{cm}^3$  环戊二烯 ( $\rho = 0.802\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 放入容器为  $1.000\text{dm}^3$  的抽空密闭容器中, 加热到  $130^\circ\text{C}$ , 经过一段时间, 测定总压的结果如下:

$t(\text{min})$	10	20	30	40	50	60
$p_{\text{总}}(\text{kPa})$	18.07	16.62	15.63	14.87	14.33	13.88

(1) 计算温度升到  $130^\circ\text{C}$  时尚未聚合的起始压力。

(2) 计算 60min 时环戊二烯的分压。

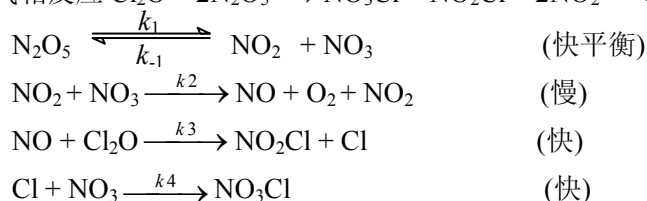
(3) 此反应的反应级数和反应速率常数。

15. 把一定量的  $\text{PH}_3(\text{g})$  引入含有惰性气体的温度为  $873\text{K}$  的反应器中,  $\text{PH}_3(\text{g})$  可完全分解为  $\text{P}_4(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$ , 测得总压随时间的变化如下:

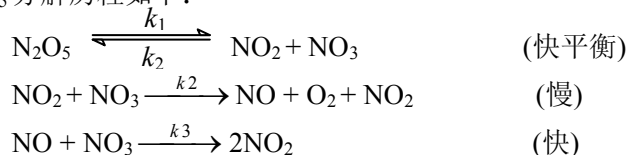
$t / \text{s}$	0	60	120	$\infty$
$p / \text{kPa}$	262.40	272.90	275.53	276.40

求反应级数及速率常数

16. 气相反应  $\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3\text{Cl} + \text{NO}_2\text{Cl} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$  的可能历程是:



而  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解历程如下:



试求这两个反应的速度方程式, 你能从这两个结果得出什么结论?

17.  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  存在三种可能的机理, 试写出每一种机理的分步反应, 若反应速率  $v = k c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2}$ , 问上述反应按哪种机理进行?

18.  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的热分解反应为  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{k} 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 从实验测出不同温度时各个起始压力与半衰期如下:

反应温度 $T / \text{K}$	967	967	1030	1030
初始压力 $p_0 / \text{kPa}$	156.787	39.197	7.066	47.996
半衰期 $t_{1/2} / \text{s}$	380	1520	1440	212



- (1) 求反应级数和两种温度下的速率常数  
 (2) 求活化能  $E_a$   
 (3) 若 1030K 时,  $N_2O(g)$  的初始压力为 54.00kPa, 求压力达 64.00kPa 时所需的时间。

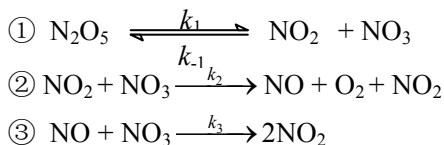
19. 反应  $Co(NH_3)_5F^{2+} + H_2O \xrightarrow{H^+} Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + F^-$  被酸催化。若反应速率公式为  $rate = k[Co(NH_3)_5F^{2+}]^\alpha [H^+]^\beta$ , 在一定温度及初始浓度条件下, 测得分数衰期如下:

	298	298	308
$[Co(NH_3)_5F^{2+}] (mol \cdot dm^{-3})$	0.1	0.2	0.1
$[H^+] (mol \cdot dm^{-3})$	0.01	0.02	0.01
$t_{1/2} \times 10^2 / s$	36	18	18
$t_{1/4} \times 10^2 / s$	72	36	36

请计算 (1) 反应级数  $\alpha$  和  $\beta$  的值

- (2) 不同温度下的反应速率常数  $k$   
 (3) 反应实验活化能  $E_a$  值

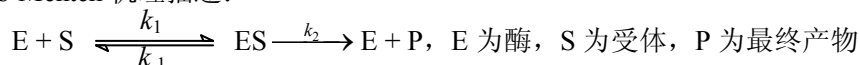
20.  $N_2O_5$  分解反应的历程如下:



- (1) 当用  $O_2$  的生成速率表示反应速率时, 试用稳态近似法证明:  $r_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} [N_2O_5]$   
 (2) 设反应②为决速步骤, 反应①为快速平衡, 用平衡态近似法写出反应的速率表达式  $r_2$ 。  
 (3) 在什么情况下,  $r_1 = r_2$ ?

21. 已知反应  $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ , 其  $r = k[NO]^2[O_2]$ , 试写出一种符合该速率方程的反应历程。

22. 在生命系统中, 酶在很多化学反应中扮演重要角色。一些酶的催化反应可以用如下的 Michaelis-Menten 机理描述:



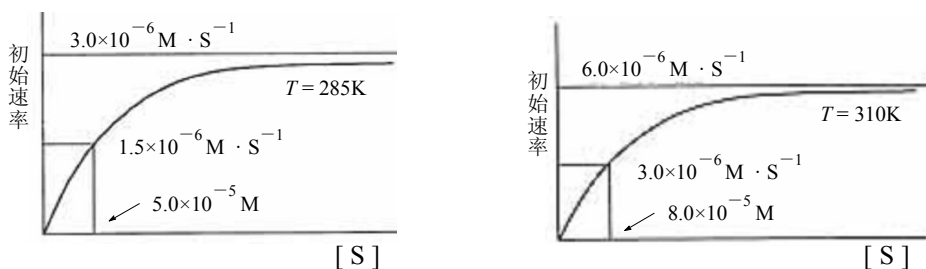
忽略第二步的逆向速率, 也可以假设酶和受体是很快达到平衡的。

(1) 在 285K 温度下进行实验, 实验中, 初始的速率 (P 的生成) 可由不同的受体浓度来决定, 维持酶的总浓度为  $1.5 \times 10^{-9} M (mol \cdot dm^{-3})$  可得到下图

① 当  $[S]$  很小时, 曲线呈线性; 当  $[S]$  很大时, 曲线与横坐标平行, 则速率接近常数, 请证明该图与 Michaelis-Menten 机理是一致的

- ② 试写出速率常数  $k_2$   
 ③ 当  $[S] = 1.0 \times 10^{-4} M$  时, 初始速率为多少?  
 ④ 试求  $E + S \rightleftharpoons ES$  的平衡常数

(2) 在 310K, 重复相同的酶浓度, 得到一相似的曲线, 试计算 ES 转换成 E 和 P 时所需要的活化能。



23.  $^{14}\text{C}$  放射性蜕变的半衰期  $t_{1/2} = 5730$  年，今在一考古样品中，测得  $^{14}\text{C}$  占 C 的含量只有 72%，问该样品已存在多少年了？

24. 在 1100K 时，研究  $\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的反应动力学

(1) 当  $p_0(\text{NO}) = p_0(\text{H}_2)$  时，测得如下数据：

$t_{1/2}/\text{s}$	81	224
$p_0/\text{Pa}$	335	202

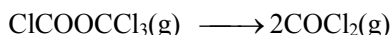
试求该反应的总反应级数

(2) 在不同初始压力下，测定初始反应速率，结果如下：

$p_0(\text{H}_2)/\text{kPa}$	$p_0(\text{NO})/\text{kPa}$	$-(dP/dt)_{t \rightarrow 0} (\text{kPa} \cdot \text{s}^{-1})$
① 53.3	40.0	0.137
② 53.3	20.3	0.033
③ 38.5	53.3	0.213
④ 19.6	53.3	0.105

如该反应的速率方程为， $-dP/dt = k p_{(\text{NO})}^x \cdot p_{(\text{H}_2)}^y$  试求  $x$ 、 $y$

25. 氯甲酸·三氯甲酯高温分解反应：



是单向一级反应。将一定量的  $\text{ClCOOCCl}_3$  迅速放入恒温、恒容反应器中，测量时刻  $t$  的总压力  $p$  及完全反应后的总压力  $p_\infty$ 。两个温度下的实验数据如下：

Exp.	$T/\text{K}$	$t/\text{s}$	$p/\text{kPa}$	$p_\infty/\text{kPa}$
(1)	553	454	2.476	4.008
(2)	578	320	2.838	3.554

计算反应的活化能

26. 溶液反应  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$ ，当  $[\text{A}]_0 = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $[\text{B}]_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，测得不同反应温度时的吸光度随时间变化数据如下：

$T/\text{K}$	$t/\text{min}$	0	27	130	$\infty$
298	$D_1$	1.390	1.030	0.706	0.100
308	$D_2$	1.460	0.542	0.210	0.110

当  $[\text{A}]_0 = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，改变  $[\text{B}]_0$ ，在 298K 时测得  $t_{1/2}$  数据如下：

$[\text{B}]_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$1.00 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-2}$
$t_{1/2} / \text{min}$	120	30

若速率方程为  $r = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$ ，试求  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $k$  和  $E_a$

27. 已知每克陨石中含  $^{238}\text{U}$   $6.3 \times 10^{-8}\text{g}$ ,  $^4\text{He}$  为  $20.77 \times 10^{-6}\text{cm}^3$  (标准状态下)。 $^{238}\text{U}$  的衰变反应为:  $^{238}\text{U} \longrightarrow ^{206}\text{Pb} + 8\ ^4\text{He}$ , 由实验测得的半衰期  $t_{1/2} = 4.51 \times 10^9$  年, 试求该陨石的年龄。

28. 有反应  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \longrightarrow 3\text{NO}_2$ , 今在 298K 下进行实验, 第一次实验:  $p_1^\ominus = 133\text{Pa}$ ,  $P_2^\ominus = 13.3\text{kPa}$ , 作  $\lg p_1 - t$  图为一一直线, 由斜率得  $t_{1/2} = 2\text{h}$ ; 第二实验:  $p_1^\ominus = p_2^\ominus = 6.67\text{kPa}$ , 测得下列数据:

$p_{\text{总}} / \text{kPa}$	13.3	15.3	16.7
$t / \text{h}$	0	1	2

若速率方程为  $r = k p_1^x \cdot p_2^y$ , 试求  $x$ 、 $y$  及  $k$ , 并推测可能的反应历程。

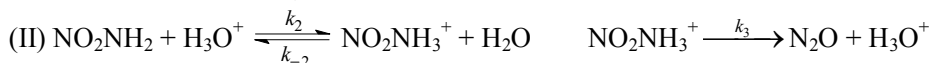
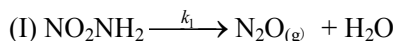
29. 硝酰胺  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  在缓冲介质 (水溶液) 中缓慢分解:  $\text{NO}_2\text{NH}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_{(\text{g})} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
 实验测得下列规律

① 恒温下, 在溶液上部固定体积中可测得分压  $p$  来测定反应速率, 根据  $p-t$  曲线拟合, 得如下速率方程:  $\lg [p_\infty / (p_\infty - p)] = kt$

② 改变缓冲介质的 pH, 并求  $t_{1/2}$ , 据  $\lg(t_{1/2} / \text{s}) \sim \text{pH}$  图得一一直线, 斜率为  $-1$ , 截距为  $\lg(0.693 / k)$ , 请回答下列问题:

(1) 根据以上实验, 求反应速率方程式

(2) 有人提出如下两个反应历程:



你认为上述反应历程与实验事实是否相等? 为什么?

(3) 请提出你认为比较合理的反应历程, 推出与该历程相一致的速率方程, 与实验速率方程相对照。

30. 过二硫酸根离子是已知最强的氧化剂之一, 虽然其氧化反应相对较慢。过二硫酸根离子能氧化除氟离子外的所有卤素离子。按  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$  生成碘的起始速率为  $r_0$ 。在 25°C 下, 测定了以反应物起始浓度 ( $c_0$ ) 为函数的起始速率如下:

$c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_0(\text{I}^-) (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$r_0(10^{-8} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
0.0001	0.010	1.1
0.0002	0.010	2.2
0.0002	0.005	1.1

(1) 画出过二硫酸根离子的以短线表达化学键的结构, 并给出所有原子的氧化态。

(2) 写出上述反应的速率方程。

(3) 写出上述反应的总级数和各反应物的级数。

(4) 推导出该反应的速率常数为  $0.011\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。已知上述反应的活化能为  $42\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(5) 在什么温度 (°C) 下速率常数将增加 10 倍? 碘与硫代硫酸根离子 ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) 反应生成碘离子是快速的。

(6) 写出该反应的反应式。

(7) 设溶液中相对于过二硫酸根离子和碘离子存在过量的硫代硫酸根离子, 写出反应

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ 的速率方程。

## 第四章 电离平衡

1. 硼酸是一元弱酸。在某温度下，在  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  中， $[\text{H}^+]=1.05\times 10^{-5}$ 。计算在此温度下，硼酸的电离常数。
2. 已知  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{MOH}$  溶液在  $25^\circ\text{C}$  的离解度为 2%，求此碱的离解常数  $K_b$ 。
3.  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的甲酸溶液的电离度为 2.95%，求它的电离平衡常数。
4. 将  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的氨水加水稀释至  $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，问  $\text{OH}^-$  离子的浓度有什么变化？
5. 计算  $0.0010\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的醋酸溶液的  $\text{H}^+$  离子浓度。（已知醋酸的  $K_a=1.8\times 10^{-5}$ ）
6. 计算下列各种情况的 pH：
  - (1)  $200\text{cm}^3$  溶液中含 20g  $\text{NaOH}$ 。
  - (2)  $1500\text{cm}^3$  水中加入  $0.5\text{cm}^3$  10% 比重为 1.05 的盐酸。
  - (3)  $10\text{cm}^3$  溶液中含有 82mg 的  $\text{NaAc}$ 。
  - (4)  $1\text{dm}^3$  溶液中含有 12g  $\text{NaHSO}_4$ 。（已知  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的  $K_2=1.26\times 10^{-2}$ ）
7. 计算  $0.010\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  甲酸溶液中各分子和离子的浓度？（ $K_a=1.8\times 10^{-4}$ ）
8. 用  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaOH}$  溶液滴定  $50\text{cm}^3$ 、 $0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{HF}$  溶液，试求下列情况下溶液的 pH。
  - (1) 当  $\text{NaOH}$  溶液加入  $5\text{cm}^3$  时；
  - (2) 当  $\text{HF}$  已中和了一半；
  - (3) 在等当量时。
9.  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_1$  为  $9.1\times 10^{-8}$ ， $K_2$  为  $1.1\times 10^{-12}$ 。在  $\text{pH}=8$  时  $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{HS}^-]$  的比值为多少？如果在 1 atm 下，硫化氢的溶解度为  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ （在酸性溶液中），问在  $\text{pH}=8$  时，它的溶解度为多少？
10. 锥形瓶中盛放  $20\text{cm}^3$ 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶液，现用  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸滴定。计算：
  - (1) 当滴入  $10\text{cm}^3$  盐酸后，混合溶液的 pH；
  - (2) 当滴入  $20\text{cm}^3$  盐酸后，混合溶液的 pH；
  - (3) 当滴入  $30\text{cm}^3$  盐酸后，混合溶液的 pH。
11. 计算下列混合溶液的 pH 值（假定混合后总体积等于各混合体积之和）：
  - (1)  $60\text{cm}^3$  的  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  甲酸与  $40\text{cm}^3$  的  $0.15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  氢氧化钠溶液；
  - (2)  $50\text{cm}^3$  的  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaCN}$  溶液与  $50\text{cm}^3$  的  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸；
  - (3)  $50\text{cm}^3$  的  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸与  $50\text{cm}^3$  的  $0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液；
  - (4)  $50\text{cm}^3$  的  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HAc}$  与  $50\text{cm}^3$  的  $0.12\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液。
12. 计算  $0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液的 pH 为多少？
13. 试计算  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  溶液的 pH。（ $K_a=4.5\times 10^{-4}$ ， $K_b=1.8\times 10^{-5}$ ）
14. 将某一元弱酸溶于未知量水中，用一未知浓度的强碱溶液去滴定。当用去  $3.05\text{cm}^3$  强碱时，溶液  $\text{pH}=4.00$ ；用去  $12.91\text{ml}$  该强碱溶液时，溶液  $\text{pH}=5.0$ 。问该弱酸的电离常数为多少？（体积可以加和）

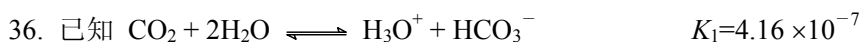
15. 已知某醋酸钠溶液的  $\text{pH}=8.52$ , 求  $500\text{cm}^3$  该溶液中含  $\text{CH}_3\text{COONa}$  多少克?
16. 计算浓度为  $1 \times 10^{-7} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸溶液的  $\text{pH}$ 。
17. 一种酸  $\text{HA}$  的  $K_a=10^{-4}$ , 另一种酸  $\text{HB}$  的  $K_a=10^{-8}$ , 假若将  $1.00 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HB}$  和  $1.00 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}^+\text{A}^-$  混合将会发生什么反应? 若将  $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HA}$  与  $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaB}$  混合呢?
18. 在  $1\text{dm}^3$  饱和的  $\text{H}_2\text{S}$  溶液中加入  $1.56\text{g}$   $\text{Na}_2\text{S}$ , 计算这溶液中  $[\text{S}^{2-}]$  和  $[\text{H}^+]$  各为多少?
19. 为要配成  $\text{pH}=5.00$  的缓冲溶液, 则需  $0.20 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的醋酸和  $0.20 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  醋酸钠溶液的体积比为多少?
20. 把氯化氢气体通入  $1.0\text{dm}^3$  含  $0.010 \text{mol}$  的醋酸和  $0.010 \text{mol}$  的醋酸钠的混合溶液中, 使溶液的  $\text{pH}=3.0$ , 问: 必须通入多少摩尔的氯化氢气体?
21. 需要多少立方厘米的  $6.0 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸溶液加入到  $100\text{cm}^3$ 、 $0.1 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  醋酸钠溶液中, 才能使此溶液的  $\text{pH}=4.25$  ?
22. 动脉血液中溶解的  $\text{CO}_2$  溶液为  $2.6 \times 10^{-2} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 此血液的  $\text{pH}=7.43$ 。假设此血液中  $\text{CO}_2$  以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的形式存在, 试计算动脉血液中  $\text{HCO}_3^-$  的浓度。  
已知:  $K_1=7.9 \times 10^{-5}$ ,  $K_2=1.6 \times 10^{-12}$ )
23. 由人体组织氧化所产生的  $\text{CO}_2$ , 经血液流到肺。在血液中  $\text{CO}_2$  以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCO}_3^-$  两种形式存在。若血液中  $\text{pH}=7.4$ , 求有多少  $\text{CO}_2$  以什么形式流入肺中而排出?
24. 用氨水和氯化铵制成  $200\text{cm}^3$ ,  $\text{pH}=9.49$  的缓冲溶液, 为使加入  $1.0\text{mmol}$  的  $\text{H}^+$  离子或  $\text{OH}^-$  离子后, 该缓冲溶液的  $\text{pH}$  变化不大于  $0.12$  个  $\text{pH}$  单位, 求需多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和多少立方厘米  $1.0 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的氨水?
25. 已知某缓冲溶液是由弱酸  $\text{HA}$  ( $K_a=5 \times 10^{-5}$ ) 和它的强碱盐组成, 其中  $\text{HA}$  的浓度为  $0.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $100\text{cm}^3$  此缓冲溶液中加入  $5\text{mmol}$  的  $\text{NaOH}$  后, 溶液的  $\text{pH}$  变成  $5.6$ , 试求原来缓冲溶液的  $\text{pH}$ 。
26. 欲制备  $\text{pH}=5$  的缓冲溶液, 现选用下列三种一元弱酸和它们的盐, 它们的电离平衡常数分别为: (1)  $K_a=2 \times 10^{-5}$ , (2)  $K_a=5 \times 10^{-5}$ , (3)  $K_a=5 \times 10^{-6}$   
通过计算说明为了制备这一缓冲溶液, 应取的每种酸和它的盐的浓度比各为多少?
27. 已知  $\text{HF}$  的离解常数为  $6.71 \times 10^{-4}$ , 计算多少克  $\text{NaF}$  加入  $0.100\text{dm}^3$ 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HF}$  溶液中, 使  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度等于  $2.00 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (假设  $\text{NaF}$  加入溶液中, 对溶液体积无影响)。
28. 已知  $\text{HF}$  的离解常数为  $6.71 \times 10^{-4}$ , 问需要加多少体积的水到  $50.0\text{cm}^3$ 、 $0.270\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HF}$  溶液中, 使  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子浓度为原来的二分之一 (体积可以加和)。
29. 假若要得到  $\text{pH}=1.000$  的硫酸溶液, 那么此硫酸溶液的物质的量浓度是多少?  
( $K_2=1.26 \times 10^{-2}$ )
30. 某浓度的  $\text{NaHSO}_4$  溶液, 其  $\text{pH}=1.26$ , 试求该  $\text{NaHSO}_4$  溶液的浓度。
31. 已知  $\text{pH}=1.00$  的  $1\text{dm}^3$  硫酸溶液, 加入多少体积的水后, 可使溶液的  $\text{pH}=2.00$ ? (体积可以加和)

32. 多少立方厘米的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $18\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) 加入到  $1\text{dm}^3$  水中, 可得到  $\text{pH}=3.00$  的溶液。(体积可以加和)

33. 将  $10.0\text{cm}^3$  的  $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $30.0\text{cm}^3$  的  $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  混合, 假设体积可以加和, 问该混合溶液的  $\text{H}_3\text{O}^+$  的浓度是多少  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ?

34. 对于一个三元酸  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , 离解常数分别为  $K_1=2.5 \times 10^{-4}$ ,  $K_2=5.6 \times 10^{-8}$ ,  $K_3=3 \times 10^{-13}$ , 问多大的  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  浓度才会得到  $[\text{AsO}_4^{3-}]=4 \times 10^{-18} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ?

35. 把  $0.100\text{mol}\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $0.200\text{mol}\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶于水, 配成  $1\text{dm}^3$  溶液。已知  $K_1=7.5 \times 10^{-3}$ ,  $K_2=6.2 \times 10^{-8}$ ,  $K_3=1 \times 10^{-12}$ , 试计算此溶液中  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{Na}^+$  的浓度。



试求  $0.034\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{CO}_2$  溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的浓度。

37. 已知一弱碱  $\text{BOH}$  的离解常数为  $1.50 \times 10^{-8}$ 。假设  $1.25 \times 10^{-3}\text{mol}$  的  $\text{BCl}$  (为一强电解质) 和  $1.25 \times 10^{-3}\text{mol}$   $\text{NaOH}$  制成  $1\text{dm}^3$  溶液, 求此溶液中,  $\text{B}^+$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{BOH}$  的浓度?

38. 假设  $1.00\text{dm}^3$  的  $0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  和  $1.00\text{dm}^3$  的  $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合, 求此溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$  离子的浓度各为多少? (假设溶液的体积可以加和,  $K_2=1.26 \times 10^{-2}$ )

39. 根据  $\text{HAc}$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  四种酸碱的电离常数, 选取其中适当的酸及其共轭碱来配制  $\text{pH}=7.51$  的缓冲溶液, 其共轭酸碱的浓度比应是多少?

40. 把  $10.0\text{cm}^3$   $\text{pH}=1.500$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $20.0\text{cm}^3$   $\text{pH}=1.500$  的  $\text{NaHSO}_4$  混合 (体积可以加和) 问混合后溶液的最终  $\text{pH}$  为多少?

41. 有  $0.250 \text{dm}^3$  含有  $0.350\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的醋酸和  $0.350 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的醋酸钠溶液的缓冲溶液。若加入  $30.0\text{cm}^3$  的  $0.100 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  于此缓冲溶液中, 试求溶液  $\text{pH}$  的变化? ( $K_a=1.8 \times 10^{-5}$ )

42. 有  $80.0\text{cm}^3$  的  $0.169 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3$  和  $0.183 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的缓冲溶液, 若加入  $10.0\text{cm}^3$   $0.100 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$ , 问  $\text{pH}$  是如何变化的? ( $K_b=1.81 \times 10^{-5}$ , 体积可以加和)

43. 有  $1\text{dm}^3$  的  $6.0 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3$  溶液。问必须加入多少立方厘米  $1.0 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 才能得到  $\text{pH}=9.00$  的缓冲溶液。(体积可以加和)

44. 多少立方厘米  $1.00 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaOH}$  加入  $100.0\text{cm}^3$  的  $1.00 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  产生的缓冲溶液  $\text{pH}=1.900$ ? (体积可以加和)

45. 把  $10.0\text{cm}^3$  的  $0.100 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  加入到  $0.100\text{dm}^3$  含  $0.150 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaHSO}_4$  和  $0.15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的缓冲溶液中, 问  $\text{pH}$  是如何变化的? (体积可以加和)

46. 已知一标签上写着  $0.0200 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{HNO}_2$  溶液, 试求此溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{HNO}_2$  的浓度。( $K_a=4.5 \times 10^{-4}$ )

47. 假设 1.08g  $\text{HClO}_2$  加到  $427\text{cm}^3$  的  $0.0150\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaClO}_2$  溶液中 (体积不发生变化), 计算  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{ClO}_2^-$  和  $\text{HClO}_2$  的最终浓度。 ( $K_a=1.1 \times 10^{-2}$ )

48. 某生化实验室有 pH 为 7.50 动脉血样品  $20.00\text{cm}^3$

(1) 若在 298K、101kPa 气压下酸化此样品后, 能释放出  $12.2\text{cm}^3$  的  $\text{CO}_2$ , 求血液中  $\text{CO}_2(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{CO}_3)$  和  $\text{HCO}_3^-$  的浓度。

(2) 已知在 101kPa  $\text{CO}_2$  的气压下, 被  $\text{CO}_2$  饱和的动脉血液中含  $0.031\text{mol CO}_2(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{CO}_3)$ , 则上述动脉血液样品上方  $\text{CO}_2$  的分压是多少?

49. 根据 Pauling 规则, 估计下列各酸的  $\text{p}K_1$ :

(1)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (2)  $\text{HBrO}_4$  (3)  $\text{HClO}$  (4)  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (5)  $\text{HSO}_3\text{F}$  (6)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$

50. 在液态 HF 中, 下列各物质是以酸的形式作用还是以碱的形式作用, 写出反应方程式说明之。

(1)  $\text{BF}_3$  (2)  $\text{SbF}_5$  (3)  $\text{H}_2\text{O}$  (4)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (5)  $\text{C}_6\text{H}_6$

51. 已知  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的自偶电离的离子积常数为  $2.8 \times 10^{-4}$ , 试计算纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中各离子的浓度。

52. 已知反应:

$\text{HCl} + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ac}^+ + \text{Cl}^-$  (在冰醋酸溶液中进行) 的平衡常数为  $2.8 \times 10^{-9}$ , 又知 HAc 的自偶电离后的离子积常数为  $3.6 \times 10^{-15}$ , 试计算  $1.0 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的 HCl 的 HAc 溶液中、 $\text{H}_2\text{Ac}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  的浓度。

53. 氢氧化银 ( $\text{AgOH}$ ) 不溶于水 ( $K_{sp}=1 \times 10^{-8}$ )。试设计一种简单的定性实验来确定  $\text{AgOH}$  是强碱还是弱碱?

54. 写出下列各酸的共轭碱的式子:

(1)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2)  $\text{HSO}_4^-$  (3)  $\text{SH}^-$  (4)  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (5)  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$

55. 写出下列各碱的共轭酸的式子:

(1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (2)  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  (3)  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  (4)  $\text{VO}(\text{OH})^+$

56. 指出下列各分子或离子中哪些是路易斯酸, 哪些是路易斯碱?

(1)  $\text{AlCl}_3$  (2)  $\text{OH}^-$  (3)  $\text{Br}^-$  (4)  $\text{H}_2\text{O}$  (5)  $\text{NO}^+$   
(6)  $\text{CO}_2$  (7)  $\text{NH}_3$  (8)  $\text{Fe}^{3+}$  (9)  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  (10)  $\text{SbF}_5$

57. 试指出  $\text{NH}_3$  和  $\text{NF}_3$  的路易斯碱性哪一个强? 试加以解释。

58. 用路易斯酸碱理论解释下列反应为什么会发生?

(1)  $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$   
(2)  $\text{S} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   
(3)  $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}_4^-$   
(4)  $\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

59. 已知  $\text{H}_3\text{PO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PO}_3$  的  $K_1$  值为  $10^{-2}$ , 试根据 Pauling 含氧酸规则, 推出  $\text{H}_3\text{PO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PO}_3$  分子中的键连方式。

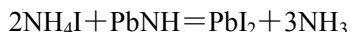
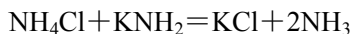


60. 纯硫酸的粘度非常大,为什么纯硫酸中  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ 和  $\text{HSO}_4^-$  离子的迁移速度可以与水中的  $\text{H}_3\text{O}^+$ 和  $\text{OH}^-$  离子的迁移速度相提并论。

61. 写出下列各溶剂的自偶电离式:

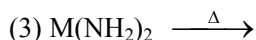
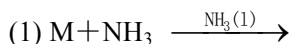


62. 已知在液氨中能发生下列两个反应:



请写出能在水溶液中发生的与上两个反应相当的反应方程式。

63. 试完成并配平下列反应方程式 (M 为金属)



64. 无论是液态的  $\text{BrF}_5$  还是  $\text{AsF}_5$  都是不良的电解液,但是它们的混合物都是比这两种纯化合物中任何一种都要好的电导液。试解释之。

65.  $\text{I}_2$  与  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  之间可以进行化学计量控制反应

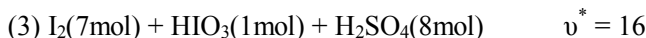
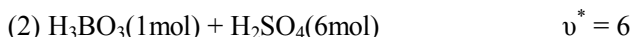
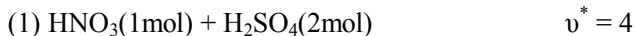
(1) 试写出  $\text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 = 1 : 3$  的化学反应方程式

(2) 试写出  $\text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 = 3 : 1$  的化学反应方程式

(3) 试写出  $\text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2 = 2 : 1$  的化学反应方程式

(4) 上述反应属于哪种类型反应?

66. 写出下列在 100% $\text{H}_2\text{SO}_4$  中化学反应方程式



$v^*$  表示反应方程式右边的离子数 (以 mol 计, 可由冰点测定仪确定)

67.  $\text{H}_2\text{O}_2$  是一种绿色氧化剂,应用十分广泛。1979 年化学家将  $\text{H}_2\text{O}_2$  滴入到  $\text{SbF}_5$  的 HF 溶液中,获得了一种白色固体 A。经分析, A 的阴离子呈正八面体结构,阳离子与羟胺  $\text{NH}_2\text{OH}$  是等电子体。

(1) 确定 A 的结构简式。写出生成 A 的化学反应方程式。

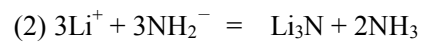
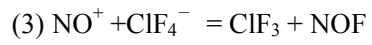
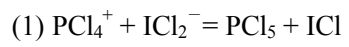
(2) 若将  $\text{H}_2\text{O}_2$  投入到液氨中,可得到白色固体 B。红外光谱显示,固态 B 存在阴、阳两种离子,其中一种离子呈现正四面体,试确定 B 的结构简式。

(3) 上述实验事实说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  的什么性质?

68. 钛矿物 (如金红石  $\text{TiO}_2$ ) 需要用焦硫酸钠在  $800^\circ\text{C}$  附近熔融,成为可溶性物质,化学反应方程式表示为:  $\text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{TiO}(\text{SO}_4)$ , 试确定上述反应物种中的酸和碱。

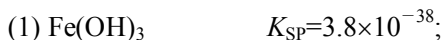
69. 试写出在氯化亚硝酰非水溶剂中,  $(\text{NO})\text{AlCl}_4$  与  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$  反应的方程式。

70. 试确定下列非水体系中的反应中叙述者反应物为酸? 何者反应物为碱? 并指出在何种非水体系中进行反应?



## 第五章 沉淀反应

1. 由下列物质的溶度积计算它们各自的溶解度。



2. 已知:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  溶解度为  $2.5 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 求  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的  $K_{\text{SP}}$ 。

3. 硫酸铅的溶度积为  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算:

(1) 在纯水中  $\text{PbSO}_4$  的溶解度。

(2) 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液中的溶解度。

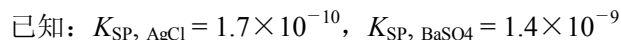
(3) 在  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度。

4. 已知  $\text{FeS}$  的  $K_{\text{SP}} = 5 \times 10^{-18}$ , 而反应  $\text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{OH}^-$  的  $K=10^{20}$  ( $K = [\text{H}_2\text{S}]/[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2$ ), 水中饱和  $\text{H}_2\text{S}$  的浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 问  $\text{FeS}_{(\text{s})}$  能否溶于  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  溶液中。

又  $\text{HgS}$  的  $K_{\text{SP}}=1.6 \times 10^{-52}$ , 问  $\text{HgS}_{(\text{s})}$  能否溶于  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的强酸溶液中, 并解释为什么  $\text{HgS}$  是汞的重要矿物。而  $\text{FeS}$  不是铁的矿物。

5. 已知苯甲酸银  $\text{AgOOC}_6\text{H}_5$  饱和溶液的  $\text{pH} = 8.63$ , 苯甲酸的  $K_{\text{a}} = 6 \times 10^{-6}$ , 试计算苯甲酸银的  $K_{\text{SP}}$  值。

6. 把固体  $\text{AgCl}$  和固体  $\text{BaSO}_4$  混合与水在一起振荡, 直到成为饱和溶液而建立起平衡。计算此平衡溶液中  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的浓度。



7. 已知  $\text{CaCO}_3$  在水中的溶解度约为  $7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液缓慢加入含有等摩尔的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  离子溶液时,  $\text{CaCO}_3$  的沉淀是直到 90%  $\text{Ba}^{2+}$  离子生成  $\text{BaCO}_3$  沉淀后才生成的, 试计算  $\text{BaCO}_3$  溶度积。

8. 分别向  $5.0 \text{ cm}^3$ 、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  溶液和  $5.0 \text{ cm}^3$ 、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{BaCl}_2$  溶液中加入  $5.0 \text{ cm}^3$  的  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 是否都有沉淀产生? (以计算说明)

9. 已知  $\text{SrCO}_3$  的  $K_{\text{SP}}$  为  $1.1 \times 10^{-10}$ ,  $\text{SrF}_2$  的  $K_{\text{SP}}$  为  $2.9 \times 10^{-9}$ ,

(1) 计算碳酸锶在氟离子浓度恒为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  溶液中的溶解度 (以摩尔浓度为单位)。

(2) 在平衡时  $[\text{Sr}^{2+}]$  是否等于  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ? 如果不等, 为什么?

10. 已知  $\text{PbBr}_2$  的  $K_{\text{SP}}$  为  $7 \times 10^{-5}$ , 如果  $10 \text{ cm}^3$ 、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaBr}$  溶液加入到  $10 \text{ cm}^3$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液中, 在平衡时是否有  $\text{PbBr}_2$  固体存在?

11. 已知  $\text{CaF}_2$  在  $\text{pH} = 1.0$  时的溶解度约为  $5.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 用此数据和  $\text{CaF}_2$  的溶度积为  $3.4 \times 10^{-11}$  来计算  $\text{HF}$  的离解常数。

12. 某溶液中  $[\text{H}^+] = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 通入  $\text{H}_2\text{S}$  至饱和状态 ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 计算  $\text{CuS}$ 、 $\text{ZnS}$  能否发生沉淀? 沉淀后  $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Cu}^{2+}]$  和  $[\text{Zn}^{2+}]$  的浓

度各为多少?

$$\text{已知 } K_{\text{H}_2\text{S}}=1.0 \times 10^{-7}, \quad K_{\text{HS}^-}=1.1 \times 10^{-14},$$

$$K_{\text{sp,CuS}}=4 \times 10^{-36}, \quad K_{\text{sp,ZnS}}=1.0 \times 10^{-20}.$$

13. 在 25°C 时  $\text{PbF}_2$  的溶度积约为  $4 \times 10^{-8}$ , 计算:

(1)  $\text{PbF}_2$  的溶解度 (以  $\text{mg}/100\text{cm}^{-3}$  溶液为单位);

(2) 计算  $\text{PbF}_2$  在  $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液中的溶解度 (以  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  表示);

(3) 讨论:  $\text{PbF}_2$  在硝酸中的溶解度比在纯水中的溶解度大许多, 而它在氨水中的溶解度却比在水中的小。

14. 已知  $\text{CdS}$  的  $K_{\text{sp}}=7 \times 10^{-25}$ , 在含有的  $1 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Cd}^{2+}$  的离子溶液中通入饱和的  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 问:

(1) 在  $\text{pH}=0$ , (2)  $\text{pH}=2$  时, 是否有沉淀发生?

15. (1) 计算  $0.2 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的  $\text{pH}$  值。 ( $K_1=5.9 \times 10^{-2}$ ,  $K_2=6.4 \times 10^{-5}$ )

(2) 将上述溶液  $10.0\text{cm}^3$  加水稀释到  $30.0 \text{cm}^3$ , 再加入  $20.0\text{cm}^3$  的  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{BaCl}_2$  的混合液。(其金属离子浓度  $[\text{Ca}^{2+}]=[\text{Ba}^{2+}]=0.020\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), 然后再稀释到  $100\text{cm}^3$ , 问此溶液有否沉淀生成? 第一种沉淀之后, 有无第二种沉淀?

$$(K_{\text{sp,CaCO}_3}=2.6 \times 10^{-9}, K_{\text{sp,BaC}_2\text{O}_4}=4.0 \times 10^{-6})$$

16. 在  $0.5 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{MgCl}_2$  溶液中加入等体积的  $0.10 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的氨水, 若此氨水溶液中同时含有  $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 问:

(1)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  能否沉淀?

(2) 如有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀产生, 需要在每升这样的氨水中再加入多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}$  才能使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  恰好不沉淀? ( $K_{\text{sp}}=1.2 \times 10^{-11}$ )

17. 计算  $\text{PbS}$  的溶解度, (1) 不考虑  $\text{S}^{2-}$  的水解, (2) 考虑  $\text{S}^{2-}$  的水解 ( $K_{\text{sp}}=3.4 \times 10^{-28}$ )

18. 已知:  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  的  $K_{\text{sp}}=2.6 \times 10^{-11}$ , 当  $25.0\text{cm}^3$ 、 $0.10 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  和  $45.0 \text{cm}^3$ 、 $0.10 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  溶液混合后, 溶液中最终的  $\text{Ag}^+$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  离子浓度为多少?

19. 已知:  $\text{AgCNS}$  的  $K_{\text{sp}}=1.0 \times 10^{-12}$ , 需多少毫升  $0.10 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  加入  $100.0\text{cm}^3$ 、 $0.10 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaCNS}$  溶液中, 使  $\text{CNS}^-$  的最终离子浓度为  $2.0 \times 10^{-10} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ?

20. 足量  $\text{Pb}^{2+}$  加入  $2.0\text{dm}^3$ 、 $1 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{SO}_4^{2-}$  溶液, 当沉淀生成后,  $\text{Pb}^{2+}$  的最终浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  问:

(1) 此时  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度是多少?

(2) 残存  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的百分数是多少?

(3) 这样做应加入多少摩尔的  $\text{Pb}^{2+}$  离子?

21. 固体  $\text{SrSO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$  的混合物与水振荡, 直至建立饱和溶液的平衡。已知:  $K_{\text{sp,SrSO}_4}=7.6 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\text{sp,BaSO}_4}=1.5 \times 10^{-9}$  计算平衡时  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度。

22. 将  $\text{AgNO}_3$  溶液逐滴加到含有  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子的溶液中, 若  $[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Cl}^-] =$

$0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 问:

- (1)  $\text{AgCl}$  与  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  哪一种先沉淀?
- (2) 当  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始沉淀时, 溶液中  $\text{Cl}^-$  离子浓度为多少?
- (3) 在  $500\text{cm}^3$  溶液中, 尚有  $\text{Cl}^-$  离子多少克?

23.  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ZnCl}_2$  溶液中不断通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 问有否  $\text{ZnS}$  沉淀? 若有沉淀产生, 试计算有多少  $\text{ZnCl}_2$  转化为  $\text{ZnS}$ ? ( $K_{\text{sp,ZnS}} = 1.2 \times 10^{-23}$ )

24. 已知  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的溶度积分别为  $1.0 \times 10^{-36}$  和  $6 \times 10^{-18}$ , 对于原始浓度各为  $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离子混合溶液, 我们可以找到一个合适的 pH 范围, 得到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 使  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  得到分离, 即分如下两种情况计算:

- (1) 计算  $\text{Fe}^{3+}$  生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀后还剩下  $0.1\%$   $\text{Fe}^{3+}$  时的最小 pH 值。
- (2) 计算刚好没有  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉淀时的最大 pH 值。

25. 若将  $20.0\text{cm}^3$ 、 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{BaCl}_2$  溶液与  $30.0\text{cm}^3$ 、 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaF}$  溶液混合, 是否有  $\text{BaF}_2$  沉淀产生? 已知:  $K_{\text{sp,BaF}_2} = 2.4 \times 10^{-6}$ 。

26. 已知  $\text{AgAc}$  的  $K_{\text{sp}} = 2.3 \times 10^{-3}$ , 若把  $30.0\text{cm}^3$ 、 $1.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{HAc}$  和  $20.0\text{cm}^3$ 、 $1.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液混合, 是否有  $\text{AgAc}$  沉淀?

27. 解释下列反应中沉淀的生成或溶解的道理:

- (1)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶于盐酸。
- (2)  $\text{AgCl}$  溶于氨水, 加入硝酸沉淀又出现。
- (3)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  溶于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中。

(4)  $\text{MnS}$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HAc}$  中都能溶解, 而  $\text{ZnS}$  溶于盐酸和硫酸, 但不溶于  $\text{HAc}$ ,  $\text{CuS}$  不溶于盐酸和硫酸, 而溶于硝酸。

(5)  $\text{H}_2\text{S}$  通入  $\text{ZnSO}_4$  溶液中,  $\text{ZnS}$  的沉淀很不完全, 但是若在  $\text{ZnSO}_4$  溶液中先加若干  $\text{NaAc}$  再通  $\text{H}_2\text{S}$  气体,  $\text{ZnS}$  的沉淀几乎可以完全。

28. 已知  $\text{PbS}$  的  $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-26}$ 。  $\text{ZnS}$  的  $K_{\text{sp}} = 1 \times 10^{-20}$ , 在某一溶液中各含  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  离子浓度为  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 在室温下通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 使之饱和, 然后加入  $\text{HCl}$  控制  $\text{S}^{2-}$  浓度, 问 pH 调到什么值时, 才能使  $\text{PbS}$  沉淀而  $\text{Zn}^{2+}$  离子不会成为  $\text{ZnS}$  沉淀。

29. 在  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{MgCO}_3$  的  $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-5}$ ,  $\text{BaCO}_3$  的  $K_{\text{sp}} = 8.1 \times 10^{-9}$ 。若某一溶液中,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  离子的浓度各为  $1.0 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 问每升此溶液中加多少克  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  才能使  $\text{Ba}^{2+}$  成为  $\text{BaCO}_3$  沉淀, 而  $\text{Mg}^{2+}$  离子不沉淀?

30.  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  离子都能与  $\text{Ag}^+$  离子生成难溶性的银盐。当混合溶液中此三种离子的浓度都是  $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 问它们的沉淀次序是怎样的? 当最后一种银盐沉淀开始析出时, 溶液中前两种离子的浓度各是多少?

31. 试求在  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_3$  溶液中,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的摩尔溶解度。

$$[K_b = 1.8 \times 10^{-5}, K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-11}]$$

32. 已知:  $0.100\text{dm}^3$ 、 $0.050\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{M}^+$  离子与  $0.200\text{dm}^3$ 、 $0.075\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{X}^-$  离子混合, 溶液中  $\text{M}^+$  离子的最终浓度为  $9.0 \times 10^{-9} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 试求某盐  $\text{MX}$  的  $K_{\text{sp}}$ 。(体积可以加和)

33. 若  $2.6\text{g}$   $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  能够溶于  $0.100\text{dm}^3$  纯水, 问  $0.100\text{dm}^3$  的  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  能溶解多少克  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ?

34. 一溶液由  $0.10\text{dm}^3$ 、 $0.12\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaCl}$  溶液和  $0.20\text{dm}^3$ 、 $0.14\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaBr}$  溶液与  $0.30\text{dm}^3$ 、 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  溶液混合而成。问在最终的溶液中各离子浓度为多少? (体积可以加和)

$$K_{\text{sp},\text{AgCl}} = 1.7 \times 10^{-10}, \quad K_{\text{sp},\text{AgBr}} = 5.0 \times 10^{-13}$$

35. 若把  $25.00\text{cm}^3$ 、 $0.012 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{BaCl}_2$  溶液与  $50\text{cm}^3$ 、 $0.010 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  混合, 问此溶液中最终的离子浓度各为多少?

$$\text{已知: } K_{\text{sp},\text{AgCl}} = 1.7 \times 10^{-10}, \quad K_{\text{sp},\text{BaSO}_4} = 1.5 \times 10^{-9} \text{ (体积可以加和)}$$

36. 一溶液中含有  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 在室温下用  $\text{H}_2\text{S}$  气体饱和此溶液, 用  $\text{HCl}$  调溶液  $\text{pH}$  至 2, 问此时有否沉淀? 是什么样的沉淀?

$$K_{\text{sp},\text{NiS}} = 1 \times 10^{-22}, \quad K_{\text{sp},\text{ZnS}} = 1 \times 10^{-20}$$

37. 试求  $\text{PbS}$  在  $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸中的溶解度 (以  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  表示)。

$$K_{\text{sp},\text{PbS}} = 2.3 \times 10^{-27}, \quad \text{H}_2\text{S 的 } K_1 = 1.0 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 1.1 \times 10^{-14}$$

38.  $\text{pH} = 3.5$  时的  $\text{H}_2\text{S}$  饱和溶液中, 含有  $0.0020 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  离子, 问是否会产生  $\text{FeS}$  沉淀 (通过计算说明)?  $K_{\text{sp},\text{FeS}} = 3.0 \times 10^{-17}$ 。

39.  $0.100\text{mol}$   $\text{BaSO}_4$  ( $K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-9}$ ) 和  $0.200\text{mol}$   $\text{SrCrO}_4$  ( $K_{\text{sp}} = 3.6 \times 10^{-5}$ ) 放入  $1\text{dm}^3$  水中, 建立了平衡。问此溶液在平衡时各离子浓度为多少? (不考虑水解)

$$(K_{\text{sp},\text{BaCrO}_4} = 8.5 \times 10^{-11}, \quad K_{\text{sp},\text{SrSO}_4} = 7.6 \times 10^{-7}) \text{。 (假设混和后溶液的体积为 } 1\text{dm}^3)$$

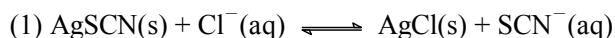
40. 假设  $0.100\text{mol}$  的  $\text{AgCl}$  和  $0.200\text{mol}$  的  $\text{TlI}$  放入  $1\text{dm}^3$  水中, 达到平衡, 问此平衡溶液中各离子的浓度为多少? 已知:  $\text{AgCl}$  的  $K_{\text{sp}} = 1.7 \times 10^{-10}$ ,  $\text{TlI}$  的  $K_{\text{sp}} = 8.9 \times 10^{-8}$ ,  $\text{AgI}$  的  $K_{\text{sp}} = 8.5 \times 10^{-17}$ ,  $\text{TlCl}$  的  $K_{\text{sp}} = 1.9 \times 10^{-4}$ 。(假设同上)

41. 已知  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$  和  $\text{AgI}$  的  $K_{\text{sp}}$  分别为  $1.7 \times 10^{-10}$ 、 $5.0 \times 10^{-13}$  和  $8.5 \times 10^{-17}$ 。把  $0.0010\text{mol}$   $\text{NaI}$ 、 $0.0020\text{mol}$   $\text{NaBr}$ 、 $0.0030\text{mol}$   $\text{NaCl}$ 、 $0.0040\text{mol}$   $\text{AgNO}_3$  和  $100\text{cm}^3$  水混合, 问在混合物达到平衡时,  $\text{I}^-$  离子的浓度为多少? (假设溶液的体积仍保持  $100\text{cm}^3$ )

42.  $0.0100\text{mol}$   $\text{AgNO}_2$  和  $0.100\text{dm}^3$ 、 $0.50\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  混合制成溶液, 试求此溶液中  $\text{Ag}^+$  和  $\text{NO}_2^-$  离子的浓度各为多少? (假设同上)

$$K_{\text{a},\text{HNO}_2} = 4.5 \times 10^{-4}, \quad K_{\text{sp},\text{AgCl}} = 1.7 \times 10^{-10}, \quad K_{\text{sp},\text{AgNO}_2} = 1.2 \times 10^{-4}$$

43. 计算下列反应的平衡常数, 从计算结果中你可得什么结论?



44. 已知  $\text{BaCO}_3$  的溶解度为  $0.0022\text{g}/100\text{cm}^3$  水, 计算  $\text{BaCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  (考虑  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的水解)。  $\text{HCO}_3^-$  的  $K_{\text{a}} = 4.84 \times 10^{-11}$ 。

45. 把  $10.0\text{cm}^3$ 、 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $20.0\text{cm}^3$ 、 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $30.0\text{cm}^3$ 、 $0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaF}$  和  $10.0\text{cm}^3$ 、 $0.15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合在一起, 达到平衡, 问平衡时各离子浓度为多少? (体积可以加和) 已知  $\text{BaF}_2$  的  $K_{\text{sp}} = 2.4 \times 10^{-5}$

$\text{BaSO}_4$  的  $K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-9}$ ,  $\text{SrF}_2$  的  $K_{\text{sp}} = 7.9 \times 10^{-10}$ ,  $\text{SrSO}_4$  的  $K_{\text{sp}} = 7.6 \times 10^{-7}$

46. 为了得到  $\text{AgNO}_2$  的沉淀, 需要多少毫克  $\text{AgNO}_3$  加入的  $0.100\text{dm}^3$ 、 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  和  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_2$  混合溶液中? (假设混合液体积仍保持  $100\text{cm}^3$ )

47. 已知  $\text{SrF}_2$  的  $K_{\text{sp}} = 7.9 \times 10^{-10}$ 、 $\text{SrSO}_4$  的  $K_{\text{sp}} = 7.6 \times 10^{-7}$ , 试求: 一溶液中与固体  $\text{SrF}_2$  和  $\text{SrSO}_4$  平衡时,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的浓度?

48. 茶壶内壁复盖  $10.0\text{gCaCO}_3$ 。如果以  $1.00\text{dm}^3$  纯水洗涤此茶壶, 问能洗去沉淀的多少份额? 如果要除去一半  $\text{CaCO}_3$ , 问需要多少体积的水?

49. 室温下  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  的溶解度为  $8.5 \times 10^{-4}\text{g}/100\text{cm}^3$  水, 计算  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  的溶度积。

50. 海水中几种离子浓度如下:

离子	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$
浓度( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	0.46	0.050	0.01	$4 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$

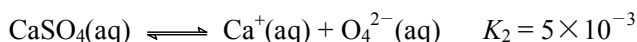
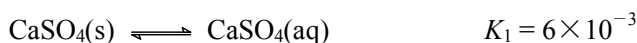
(1)  $\text{OH}^-$  浓度多大时,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  开始沉淀?

(2) 在该浓度时, 会不会有任何其它离子沉淀?

(3) 如果加入足量的  $\text{OH}^-$ , 以沉淀  $50\%\text{Mg}^{2+}$ , 其它离子沉淀的百分数将是多少?

(4) 在 (3) 的条件下, 从  $1\text{dm}^3$  海水中能够得到沉淀多少克?

51. 当  $\text{CaSO}_4$  溶于水后, 建立如下平衡:



(1)  $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  与  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  平衡浓度是多少?

(2) 溶于  $1.00\text{dm}^3$  水中的  $\text{CaSO}_4$  总摩尔数是多少?

(3) 将 (2) 的答案与直接由  $\text{CaSO}_4$  的  $K_{\text{sp}} = 3 \times 10^{-5}$  计算的结果相比较, 会有什么结论?

52. 已知苯甲酸的  $K_{\text{a}} = 6.5 \times 10^{-5}$ , 苯甲酸银饱和溶液的 pH 为 8.63, 试计算苯甲酸银的  $K_{\text{sp}}$ 。

53. 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuS}$  在纯水中的溶解度为  $3.3 \times 10^{-4}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 试计算  $\text{CuS}$  的表观  $K_{\text{sp}}$ 。而  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{CuS}$  的实际  $K_{\text{sp}}$  为  $8.5 \times 10^{-36}$ , 试解释为什么  $\text{CuS}$  比实际  $K_{\text{sp}}$  预期的溶解度更大?

54. 为了测定  $\text{Ti}_2\text{S}$  的  $K_{\text{sp}}$ , 测得  $\text{Ti}_2\text{S}$  在无  $\text{CO}_2$  的蒸馏水中的溶解度为  $6.3 \times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 假设溶解的  $\text{S}^{2-}$  水解成  $\text{HS}^-$  (忽略  $\text{HS}^-$  水解到  $\text{H}_2\text{S}$ )。试计算  $\text{Ti}_2\text{S}$  的  $K_{\text{sp}}$ 。

55. 在  $25^\circ\text{C}$  时, 水溶液中含有  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Mg}^{2+}$  离子和  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Pb}^{2+}$  离子。利用  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  和  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  溶解度的不同分离这两种离子

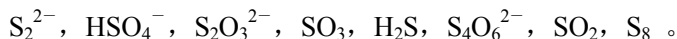
(1) 试计算  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  离子最大浓度为多少  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 可以仅让一种离子存在于固体中。

(2) 试计算在 (1) 的条件下, 难溶草酸盐在溶液中的离子摩尔分数

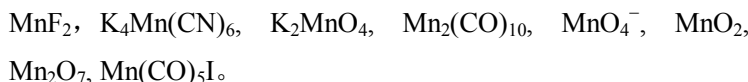
## 第六章 氧化—还原反应·电化学

1. 已知 X 的氧化数为+1; +2; +3; +4; +5; +3/4。试写出 X 在这些氧化数下的氧化物分子式。

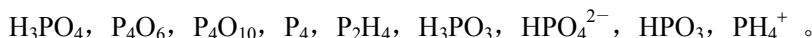
2. 写出下列分子或离子中, 硫的氧化数:



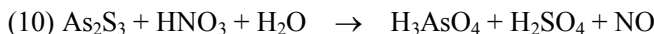
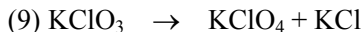
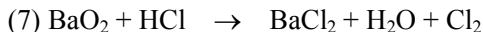
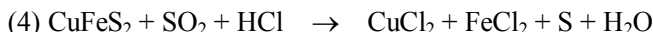
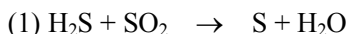
3. 写出下列分子或离子中, 锰的氧化数:



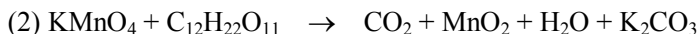
4. 写出下列各分子或离子中, P 的氧化数:



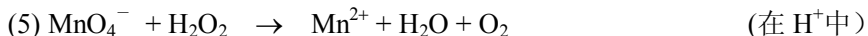
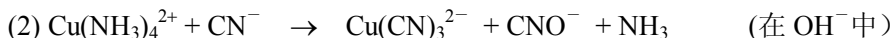
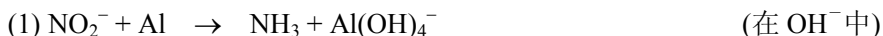
5. 用氧化数法配平下列反应方程式:



6. 用氧化数法配平:



7. 用离子—电子法配平如下反应方程式:





8. 用离子—电子法配平下列各反应方程式：

- (1)  $\text{MnO}_4^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$  (在  $\text{H}^+$  中)
- (2)  $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$  (在  $\text{H}^+$  中)
- (3)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cr}^{3+}$  (在  $\text{H}^+$  中)
- (4)  $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  (在  $\text{OH}^-$  中)
- (5)  $\text{Fe} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{FeO}_2^{2-} + \text{NH}_3$  (在  $\text{OH}^-$  中)
- (6)  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$  (在  $\text{OH}^-$  中)
- (7)  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$  (在  $\text{OH}^-$  中)
- (8)  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  (在  $\text{H}^+$  中)
- (9)  $\text{ClO}_3^- + \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$  (在  $\text{H}^+$  中)
- (10)  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CN}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (在  $\text{OH}^-$  中)

9. 用氧化数法配平下列方程式：

- (1)  $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{PbO}_2 + \text{MnBr}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Br}_2 + \text{HMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{CrI}_3 + \text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KIO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- (4)  $\text{P}_4 + \text{P}_2\text{I}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_4\text{I} + \text{H}_3\text{PO}_4$

10. 用离子—电子法配平：（由自己正确选择适当的介质）

- (1)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}$  (在  $\text{H}^+$  中)
- (2)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}$  (在  $\text{OH}^-$  中)
- (3)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$
- (4)  $\text{HO}_2^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- (5)  $\text{BrO}_3^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{Br}^-$
- (6)  $\text{BrO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^-$
- (7)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{ClO}^- \rightarrow \text{FeO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$
- (8)  $\text{XO}_2 + \text{Y}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{X}_2\text{O}_3 + \text{YO}_4^{2-}$
- (9)  $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-}$
- (10)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{HSO}_4^-$

11. 已知下列各标准电极电势：

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus &= +1.07\text{V} & \varphi_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^\ominus &= +0.94\text{V} & \varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\ominus &= +1.82\text{V} \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus &= +1.23\text{V} & \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus &= 0\text{V} & \varphi_{\text{HBrO}/\text{Br}_2}^\ominus &= +1.59\text{V} \\ \varphi_{\text{As}/\text{AsH}_3}^\ominus &= -0.60\text{V} \end{aligned}$$

根据各电对的电极电势，指出：

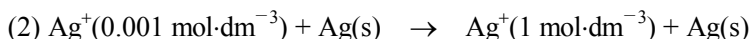
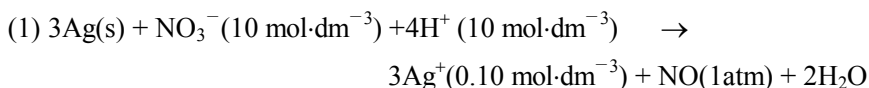
- (1) 最强的还原剂和最强的氧化剂是什么？
- (2) 哪些物质在水中不稳定？它们都发生什么变化？

(3) Br<sub>2</sub> 能否发生歧化反应? 说明原因。

(4) 哪些 E° 与 H<sup>+</sup> 离子浓度无关?

(5) 在 pH = 10 的溶液中, Br<sub>2</sub> 能否发生歧化? (p<sub>Br<sub>2</sub></sub> = 1atm, 除 H<sup>+</sup> 离子外, 其他物种浓度均为 1mol·dm<sup>-3</sup>)

12. 计算下列电池反应的电动势:



13. 计算反应  $\text{Au}(s) + \text{NO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AuCl}_4^- + \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  的 ε°, 若氯离子的浓度从标准状态变到 10<sup>-2</sup> mol·dm<sup>-3</sup>, 将会发生什么情况?

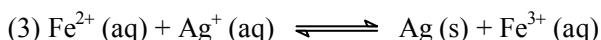
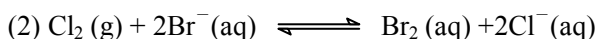
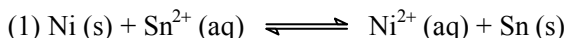
14. 计算反应  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的 ε, 其中 p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 5.0 atm, p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2.5 atm, [H<sup>+</sup>] = 0.60mol·dm<sup>-3</sup>。

15. 一支铁棒插入 0.010 mol·dm<sup>-3</sup> 的 FeSO<sub>4</sub> 溶液中, 一支锰棒插入 0.10 mol·dm<sup>-3</sup> 的 MnSO<sub>4</sub> 溶液中, 用盐桥将两种溶液联接起来, 并在金属棒之间接上伏特计。

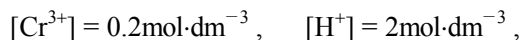
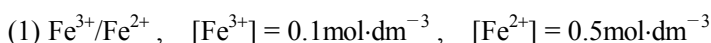
(1) 写出自发反应的化学反应方程式并计算电池的电动势。

(2) 如果想把电池电动势增大 0.02V, 那么, 哪种溶液应当稀释? 稀释到多少物质的量浓度?

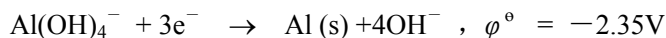
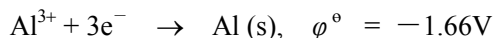
16. 计算下列反应的平衡常数:



17. 计算下列各电对在给定条件下的电极电势:



18. 用下列数据:



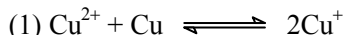
计算反应  $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$  的平衡常数。

19. 测得电池  $\text{Pb}(s) | \text{Pb}^{2+}(10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) || \text{VO}^{2+}(10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}), \text{V}^{3+}(10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}), \text{H}^+(10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}) | \text{Pt}(s)$  的电动势为 +0.67V。计算:

(1) 电对 VO<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> 的 φ°,

(2) 计算反应  $\text{Pb}(s) + 2\text{VO}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$  的平衡常数。

20. 计算下列两个反应的平衡常数:



21. 有一浓差电池: (+)Pt|H<sub>2</sub>(1atm)|H<sup>+</sup>(pH=1.0)||H<sup>+</sup>(?mol·dm<sup>-3</sup>)|H<sub>2</sub>(1atm)|Pt(-)。其电动势为 0.16V, 求未知的 H<sup>+</sup> 离子浓度。

22. 已知  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.76\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.44\text{V}$ 。求  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ}$  的值。

23. 铁置换铜的反应节能、无污染, 但因所得的镀层疏松、不坚固, 通常只用于铜的回收, 不用作铁器镀铜。能否把铁置换铜的反应开发成镀铜工艺呢?

从化学手册上查到如下数据:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.440\text{V},$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0.771\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0.342\text{V},$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = +0.160\text{V}$$

$$K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14},$$

$$K_{\text{sp,CuOH}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{\text{sp,Fe(OH)}_2} = 8.0 \times 10^{-16},$$

$$K_{\text{sp,Fe(OH)}_3} = 4.0 \times 10^{-38}$$

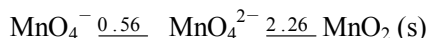
回答如下问题:

(1)造成镀层疏松的原因之一可能是夹杂固体杂质。为证实这一设想, 设计了如下实验: 向硫酸铜溶液中加入表面光洁的纯铁块。请写出四种可能夹杂的固体杂质的生成反应方程式。

(2)设镀层夹杂物为 CuOH (固), 实验镀槽的 pH=4, CuSO<sub>4</sub> 的浓度为 0.040mol·dm<sup>-3</sup>, 温度为 298K, 请通过电化学计算说明在该实验条件下 CuOH 能否生成。

(3)提出三种以上抑制副反应发生的化学技术途径, 说明理由。

24. 在[H<sup>+</sup>]=1.00mol·dm<sup>-3</sup>时 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、MnO<sub>2</sub>(s)的电位图为:



问(1)溶液中 MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 能否发生歧化反应 (溶液中的离子浓度都为 1mol·dm<sup>-3</sup>)?

(2)若能, 试写出反应方程式。

(3)  $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^{\circ}$  值为多少?

25. 含有 Sn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的水溶液与过量的铅—锡合金粉末振荡, 在 298K 时建立平衡, 平衡时[Pb<sup>2+</sup>]/[Sn<sup>2+</sup>]=0.46, 计算  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ}$  值。已知  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0.126\text{V}$ 。

26. 已知  $\varphi_{\text{Tl}^+/\text{Tl}}^{\circ} = -0.34\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}}^{\circ} = +0.72\text{V}$ , 计算:

(1)  $\varphi_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+}^{\circ}$  值,

(2) 在 25°C 时 3Tl<sup>+</sup>(aq)  $\rightleftharpoons$  2Tl(s) + Tl<sup>3+</sup>(aq) 的平衡常数。

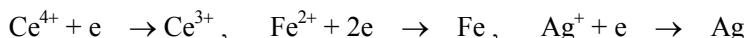
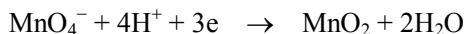
27. 今有一原电池:



若该电池电动势为+0.568V, 求此一元酸的电离平衡常数 K<sub>a</sub> = ?

28. 半反应 Mg(OH)<sub>2</sub> + 2e → Mg + 2OH<sup>-</sup> 的  $\varphi^{\circ} = -2.67\text{V}$ , Mg(OH)<sub>2</sub> 的溶解度是 1.45 × 10<sup>-4</sup> mol·dm<sup>-3</sup>, 计算  $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ}$  值。

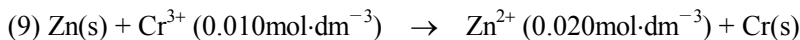
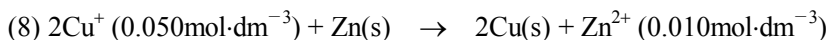
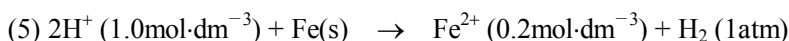
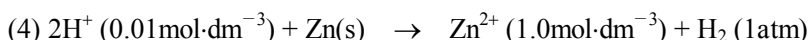
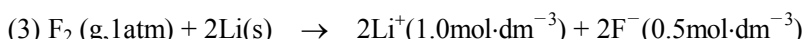
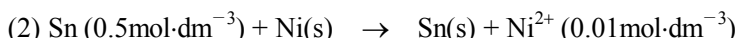
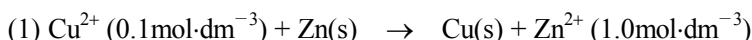
29. 已知  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$  的  $\varphi^\circ$  为  $-0.69\text{V}$ , 计算  $\text{Ag}_2\text{S}$  的  $K_{\text{sp}}$ 。  
 30. 查出下列半反应的  $\varphi^\circ$



回答下列问题:

- (1) 上述离子中, 哪个是最强的还原剂? 哪个是最强的氧化剂?
  - (2) 上述离子中, 哪些离子能把  $\text{Fe}^{2+}$  还原成  $\text{Fe}$ 。
  - (3) 上述离子中, 哪些离子能把  $\text{Ag}$  氧化成  $\text{Ag}^+$ 。
31. 已知  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\circ = 1.491\text{V}$   
 $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^- \quad \varphi^\circ = 1.358\text{V}$
- (1) 判断这两个电极 (离子强度均为  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 气体分压为  $1\text{atm}$ ) 组成一原电池时, 反应能否自发进行?
  - (2) 完成并配平上述反应方程式。
  - (3) 用电池符号表示该电池的组成, 标明电池的正负极并计算标准电动势。
  - (4) 计算当  $[\text{H}^+] = 10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 其他离子浓度均为  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{Cl}_2$  的分压为  $1\text{atm}$  时电池的电动势。
  - (5) 计算该反应的平衡常数。

32. 写出下列各反应的能斯特方程, 计算  $\varepsilon^\circ$ ; 再根据括号中给出的条件, 计算  $\varepsilon$ :



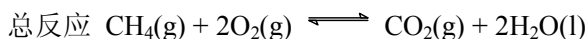
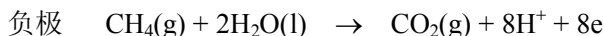
33. 一个  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极浸入  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸溶液中, 其标准电极电位为  $+0.22\text{V}$  [ $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e} \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$ ], 另一个  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极浸入未知浓度的含  $\text{Cl}^-$  离子的溶液中, 当此电极作为阳极, 第一个电极作为阴极时, 构成电池的电动势为  $0.0435\text{V}$ , 问未知浓度溶液中,  $\text{Cl}^-$  离子的浓度为多少?

34. 计算  $\text{pH} = 5$  的  $\varphi_{\text{HBrO}/\text{Br}_2}$ , 已知  $\varphi_{\text{HBrO}/\text{Br}_2}^\circ = +1.59\text{V}$ 。

35.  $\text{Ag}^+$  的标准还原电位为 0.80V, 计算在  $\text{pH} = 3$  的缓冲溶液中, 下列半反应的电极电位。  
 $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \quad (K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{S}} = 6.3 \times 10^{-50})$ 。

36. 一支氢电极浸入  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  醋酸溶液中, 此电极与另一个浸入  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{FeCl}_2$  溶液中的铁钉连接, 求此电池的电动势。(假设  $p_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$ )

37. 甲烷燃烧电池:  $(-)\text{Pt} | \text{CH}_4(\text{g}) | \text{H}^+ || \text{H}^+ | \text{O}_2 | \text{Pt}(+)$  的反应如下:



此反应的  $K = 10^{44}$ , 用能斯特方程计算该电池的  $\varepsilon^\ominus$ 。

38. 一个学生装了一个电池来测量  $\text{CuS}$  的  $K_{\text{sp}}$ 。电池的一边是铜电极浸入  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Cu}^{2+}$  离子溶液中, 电池的另一边是  $\text{Zn}$  电极浸入  $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Zn}^{2+}$  离子溶液中, 并使  $\text{Zn}^{2+}$  离子浓度恒为  $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  离子的浓度则为  $\text{H}_2\text{S}$  不断通入上述溶液中使之饱和时的最小值, 铜电极作为阴极, 电池的电动势为 +0.67V, 计算  $\text{Cu}^{2+}$  离子的浓度和  $\text{CuS}$  的  $K_{\text{sp}}$  ( $\text{H}_2\text{S}$  饱和溶液的浓度为  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 在溶液中产生的  $\text{CuS}$  不能起缓冲作用,  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_1 = 1 \times 10^{-7}$ ,  $K_2 = 1.1 \times 10^{-14}$ )

39. 根据电极电位表回答下列问题:

(1) 在  $\text{pH} = 0$  的水溶液中, 下列各分子或离子中, 有哪些能被  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  氧化?

(a)  $\text{Br}^-$  (b)  $\text{Hg}_2^{2+}$  (c)  $\text{Cl}^-$  (d)  $\text{Cu}$  (e)  $\text{HNO}_2$

(2) 在  $\text{pH} = 0$  的水溶液中, 下列各分子或离子中, 有哪些能被  $\text{HNO}_2$  还原?

(a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b)  $\text{Br}_2$  (c)  $\text{MnO}_4^-$

(3) 能起反应的, 均写出平衡的离子反应方程式。

40. 解释下列现象:

(1) 配制  $\text{SnCl}_2$  溶液时, 常需加入  $\text{Sn}$  粒。

(2)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  或  $\text{FeSO}_4$  溶液久置后失效。

41. 用电解法精炼铜, 粗铜作为电解池的阳极, 而纯铜淀积在阴极上。其作用原理为阳极上一些杂质不会溶解, 而另外一些杂质绝不会淀积在阴极上。下面的金属, 哪些属于第一类型可以从沉积在电解池底部的阳极泥中回收, 哪些属于第二类型的金属? 可能的杂质有:  $\text{Pt}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ni}$ 。

42. 试解释: 为什么中性的  $\text{KI}$  溶液中的  $\text{I}_2$  能氧化  $\text{As}^{(\text{III})}$ , 而在强酸性溶液中  $\text{As}^{(\text{V})}$  能氧化  $\text{I}^-$  成为  $\text{I}_2$ ?

43. 试解释: 为什么  $\text{FeI}_3$  不能在水溶液中制得?

44. 已知  $\varphi^\ominus_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} = 1.2\text{V}$ ,  $\varphi^\ominus_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} = 1.2\text{V}$ , 在什么样的条件下,  $\text{VO}_2^+$  能够作为氧化剂, 把  $\text{Au}^+$  氧化到  $\text{Au}^{3+}$ 。说明理由。

45. 单独用硝酸钠或稀硫酸溶液均不能使亚铁离子氧化。但两者混合后，即可使亚铁离子变为铁离子，为什么？

46. 欲氧化 2.00g PbS 为 PbSO<sub>4</sub>，需用多少克 3.00% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液？

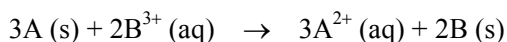
47. 一根纯铁丝重 521mg，在惰性气氛下溶于过量的盐酸中，把此溶液加热。再把 253mg 的硝酸钾固体加入此溶液，当反应完成后，留下来的 Fe<sup>2+</sup> 离子还需要 18.00cm<sup>3</sup>，浓度为 16.7mol·m<sup>-3</sup> 的 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 离子来氧化。通过化学计算推断 Fe<sup>2+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 之间的反应，并用离子反应方程式来表示。

48. 已知一过氧化氢水溶液重 3.479g，用 KI 和酸处理，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 被还原成 H<sub>2</sub>O，而 I<sup>-</sup> 被氧化成 I<sub>2</sub>，生成的 I<sub>2</sub> 由反应：I<sub>2</sub> + 2S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> → 2I<sup>-</sup> + S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> 来测定。为使生成的 I<sub>2</sub> 完全反应必须用 26.87cm<sup>3</sup>、0.1635 mol·dm<sup>-3</sup> 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液，计算：H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的原始溶液的百分浓度。

49. 假设有 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 的混合物，与浓盐酸反应，产物为 Cl<sub>2</sub> 和 Mn<sup>2+</sup>。若 4.68g 的锰的混合氧化物与浓盐酸反应得到 0.0406mol 的氯气，问此混合物的原始组成的重量百分数如何？

50. 有一不纯物 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，为了分析其纯度，溶解后，首先被铁完全还原到 Fe<sup>2+</sup> 离子，然后在酸性条件下被 KMnO<sub>4</sub> 溶液氧化。若 3.58g 此不纯物就需要 37.69cm<sup>3</sup>、0.170 mol·dm<sup>-3</sup> KMnO<sub>4</sub> 溶液反应，试求 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在此不纯物中的百分含量？

51. 对于下列反应：



平衡时，[B<sup>3+</sup>]及[A<sup>2+</sup>]的值分别为 0.020 mol·dm<sup>-3</sup> 及 0.0050 mol·dm<sup>-3</sup>，计算上述反应的 K、ε° 及 ΔG°。

52. 计算含有下列各离子体系的 ΔG：Mn<sup>2+</sup>(0.10mol·dm<sup>-3</sup>)、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(0.010mol·dm<sup>-3</sup>)、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>(0.0010 mol·dm<sup>-3</sup>)、Cr<sup>3+</sup>(0.0010 mol·dm<sup>-3</sup>)

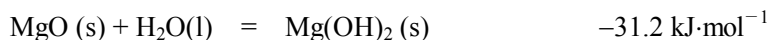
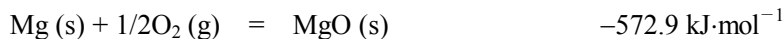
当溶液的 pH = 6 时，试判断反应



从上面所给的条件开始，从什么方向达到平衡？

53. 从热力学数据计算 φ<sup>o</sup><sub>Mg<sup>2+</sup>/Mg<sup>o</sup></sub>

Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>o</sup>



已知：298K 时，K<sub>w</sub> = 1.00×10<sup>-14</sup>，K<sub>sp,Mg(OH)<sub>2</sub></sub> = 5.50×10<sup>-12</sup>。

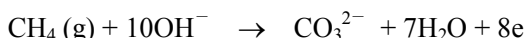
54. 已知反应 2M + 6H<sup>+</sup> → 2M<sup>3+</sup> + 3H<sub>2</sub> 的 Δ<sub>r</sub>H<sub>m</sub><sup>o</sup><sub>298</sub> = -12.54kJ·mol<sup>-1</sup>，而 M 的生成焓为 27.17J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>，M<sup>3+</sup>为 -83.6 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>，H<sub>2</sub> 为 130.42 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>，H<sup>+</sup>为 -41.8 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。试求 M<sup>3+</sup> 的生成自由能与半反应 M<sup>3+</sup> + 3e → M 的 φ°。

55. 用 0.25 安培的电流通入  $0.400\text{dm}^3$ 、 $0.250\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  氯化钠溶液中，35 分钟后切断电源，计算此溶液的 pH 值。

56. 当碘化镁水溶液电解时，电极上产生氢气和碘，实验中用  $0.500\text{dm}^3$ 、 $0.200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{MgI}_2$  开始电解，收集氢气的体积为 1.00 升，这时水上方的温度为  $25^\circ\text{C}$ ，压力为  $746\tau$  ( $25^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸汽压为  $24\tau$ ) 问：

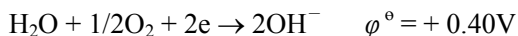
- (1) 已用了多少法拉第电量？
- (2) 如果流过的电流恒为 5.0A，电解了多长时间？
- (3) 溶液中最终的  $\text{I}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  离子浓度各为多少？

57. 已知一个燃烧电池，其阳极反应为：



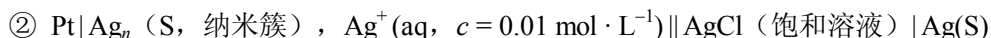
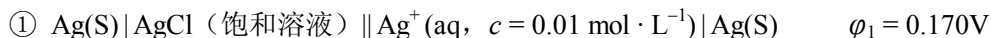
假如此燃烧电池给汽车提供 1 小时 80 安培的电流，问需要提供多少立方分米甲烷（在标准状况下）？假设效率为 100%。

58. 在常温、常压下，电解  $[\text{H}^+] = 1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，阳极放出  $\text{O}_2(1\text{atm})$ ，阴极放出  $\text{H}_2(1\text{atm})$ ，利用下列已知的  $E^\ominus$ ，计算理论分解电势。



若用  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的 NaOH 代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，理论分解电势是否相同？

59. 纳米尺寸的金属簇合物的性质与大颗粒的物质不同。为研究银纳米簇合物的电化学性质，设计了如下原电池（式中右边的半电池的电势较高）：



(1) 计算 AgCl 的溶度积。

$\text{Ag}_5$  和  $\text{Ag}_{10}$  纳米簇由银组成，其电势不同于大颗粒银。

(2) 计算  $\text{Ag}_5$  和  $\text{Ag}_{10}$  纳米簇的标准电极电势。

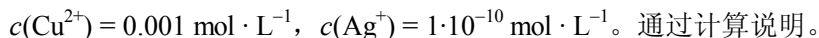
(3) 为什么银的电极电势与银的颗粒大小有关？

(4) 将上列原电池作如下改变，将发生什么变化？

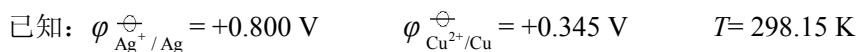
(a) 使第二个实验中的  $\text{Ag}_{10}$  纳米簇和  $\text{Ag}_5$  纳米簇电池的电解质的 pH = 13。

(b) 使第二个实验中的  $\text{Ag}_{10}$  纳米簇和  $\text{Ag}_5$  纳米簇电池的电解质的 pH = 5。

(c) 使第二个实验中的  $\text{Ag}_{10}$  纳米簇和  $\text{Ag}_5$  纳米簇电池的电解质的组成改为 pH = 7，



反应不断进行，将发生什么变化（定性说明）？



## 第七章 原子结构和元素周期律

1. 锂含有 7.42%  ${}^6_3\text{Li}$  ( $m_a=6.01513m_u$ ) 和 92.58%  ${}^7_3\text{Li}$  ( $m_a=7.01601m_u$ ) 两种同位素。试计算锂的原子量。
2. 自然界中镁有三种同位素  ${}^{24}_{12}\text{Mg}$  ( $m_a=23.98504m_u$ , 丰度=78.70%),  ${}^{25}_{12}\text{Mg}$  ( $m_a=24.98584m_u$ , 丰度=10.13%),  ${}^{26}_{12}\text{Mg}$  ( $m_a=25.98259m_u$ , 丰度=11.1%), 试计算镁的平均分子量。
3. 试问  $1\text{cm}^{-1}$  等于多少  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ?
4. 为了使铂金属产生光电效应, 问光子所具有的最小能量为多大? (铂的截止频率为  $1.3\times 10^{15}\text{s}^{-1}$ )
5. 试求波长为 250nm 的紫外单色光辐射的能量为多少? (以  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  为单位)
6. 计算运动速度为  $2.00\times 10^5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  的自由电子的动能。
7. 计算以  $3.00\times 10^6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  的速度运动的自由电子的波长。
8. 设子弹的质量为 10g, 速度为  $1000\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。试根据 deBroglie 式和测不准关系式, 用计算说明宏观物质主要表现为粒子性, 它们的运动服从经典力学规律(设子弹的不确定程度为  $\Delta v_x=10^{-3}$ )。
9. 电子显微镜中一个电子在  $1.00\times 10^5\text{V}$  电压下加速, 求运动电子的德布罗意波长? (已知电子质量= $9.1\times 10^{-28}\text{g}$ )
10. 波尔理论有哪些假设? 根据这些假设可以得到什么结果? 解决了什么问题? 它的局限性在哪儿?
11. 怎样理解不确定关系式(测不准原理)?
12. 根据波尔理论和经典力学公式, 推导如下类氢离子的轨道半径和轨道能量关系式:  
$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mZe^2} \quad E = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2}$$
13. 用波尔能量公式, 计算 Li 的第三电离能(看作类氢离子)
14. 已知氢原子的第一波尔轨道能量为  $-13.6\text{eV}$ , 下列何者是氢原子波尔轨道电子激发态的可能能量?  
(A)  $-3.4\text{eV}$       (B)  $-6.8\text{eV}$       (C)  $-1.7\text{eV}$       (D)  $+13.6\text{eV}$
15. 试求氢原子中不同能级之间的能量差:  
(1)  $n=1$  和  $n=2$       (2)  $n=10$  和  $n=11$
16. 氢原子中 4s 和 3d 态, 哪一种状态的能量高? 在 19 号元素钾中 4s 和 3d 态哪一种状态的能量高? 说明理由。
17. 判断下列各叙述中, 哪些是对的, 哪些是错的?  
(1) 原子所占的体积基本上是电子所占的体积。



- (2) 当电子在两能级之间发生跃迁时，两能级间的能量差越大，所发出的光的波长越长。
- (3) 万有引力对于原子中电子所受的力可以忽略不计。
18. 什么叫屏蔽效应？试用屏蔽效应说明各电子层能级的分裂情况。
19. 什么叫钻穿效应？试用钻穿效应说明能级交错现象。
20. 核外电子排布遵循哪些基本原理？
21. 在下列电子构型中，哪种属于原子的基态？哪种属于原子的激发态？哪种纯属错误？
- (1)  $1s^2 2s^2 2p^1$                       (2)  $1s^2 2p^2$
- (3)  $1s^2 2s^3$                             (4)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3d^1$
- (5)  $1s^2 2s^2 2p^5 4f^1$                 (6)  $1s^2 2s^1 2p^1$
22. 不查表，写出下列原子的电子排布式：  
C(6), N(7), P(15), Sc(21), Ni(28), Zn(30), Ga(31), As(33),  
Zr(40), Te(52), Ce(58)
23. 写出下列离子的电子排布式：  
 $V^{3+}(23)$ ,  $Cr^{3+}(24)$ ,  $Fe^{3+}(26)$ ,  $Fe^{2+}(26)$ ,  $Co^{2+}(27)$ ,  $Co^{3+}(27)$ ,  $Ni^{2+}(28)$
24. 下列基态原子核外各电子排布中，违反了哪些原则或规则？正确的排布如何？
- (1) 硼:  $(1s)^2(2s)^3$
- (2) 氮:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^1$
- (3) 铍:  $(1s)^2(2p)^2$
25. 指明下列各原子和离子，哪些是等电子的(具有相同的电子数)，写出它们的电子排布：  
 $O^{2-}$ , Ar,  $Be^{3+}$ , Ne,  $Cl^-$ ,  $He^+$ , Li。
26. 写出下列原子的电子构型  
Cr(24), Cu(29), Ag(47), Au(79), Pd(46)
27. 假定自旋量子数可取+1/2, 0, -1/2。若有关量子数的其它规则和各能级的填充顺序不变，试问：
- (1) s 能级和 p 能级容纳电子数是多少？
- (2)  $n=2$  的能级可容纳多少电子？
- (3) 原子序为 8 和 17 的两个元素，其电子构型是什么？
- (4) 每层能容纳电子数的通式是什么？
28. 假定有下列电子的各套量子数，指出哪几套不可能存在，并说明理由。
- (1) 3, 2, 2, 1/2    (2) 3, 0, -1, 1/2    (3) 2, 2, 2, 2
- (4) 1, 0, 0, 0      (5) 2, -1, 0, 1/2    (6) 2, 0, -2, 1/2
29. 画出如下原子轨道的角度分布图：  
(1)  $p_x$     (2)  $d_{yz}$     (3)  $p_z$     (4) s    (5)  $d_{xy}$     (6)  $d_z^2$
30. 下列原子中，哪些是顺磁性的：Be, Ca, N, O, Al

31. 用斯莱脱(Slater)规则, 计算基态钠原子 3s 电子受到的有效核电荷。
32. 用斯莱脱(Slater)规则, 计算在基态氯原子中作用于一个 3p 电子的有效核电荷。
33. 试求基态  $^{24}\text{Cr}$  原子各电子层上的电子所受到的屏蔽常数  $\sigma$
- (1) 1s 上的一个电子
  - (2) 3p 上的一个电子
  - (3) 3d 上的一个电子
  - (4) 4s 上的一个电子

34. 从下列数据, 计算鲍林标度的溴的电负性。

$$\text{已知: } D_{(\text{H-H})} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{(\text{H-Br})} = 366 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{(\text{Br-Br})} = 193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\chi_{\text{H}} = 2.10$$

35. 用鲍林的方法, 计算碘的电负性。

$$\text{已知: } \chi_{\text{H}} = 2.10, D_{(\text{H-I})} = 297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, D_{(\text{H-H})} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, D_{(\text{I-I})} = 151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

36. 从下列数据, 计算阿耳雷德—罗丘伍标度的硅的电负性。

$$\text{已知: } r_{\text{Si}} = 117 \text{ pm}, \text{ Si(基态): } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

37. 用阿耳雷德—罗丘伍的电负性标度来确定碘的电负性。 ( $r_{\text{I}} = 133 \text{ pm}$ )

38. 查表得 He 的第一电离能为  $2374 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 该值在所有元素的第一电离能中为最高者。

- (1) 定义电离能, 并讨论为什么 He 的定义电离能这样高?
- (2) 依你之见, 所有元素中第二电离能最高者是何种元素? 为什么?
- (3) 通过吸收辐射的办法使气态 He 原子电离变成  $\text{He}^+$ , 问辐射的最大波长是多少?

39. 不用查表, 依次排列如下的顺序并解释理由:

- (1)  $\text{Mg}^{2+}$ , Ar, Br,  $\text{Ca}^{2+}$ , 按半径从小到大的次序排列;
- (2) Na,  $\text{Na}^+$ , O, Ne, 按电离能从小到大的次序排列;
- (3) H, F, Al, O, 按电负性增加的次序排列。

40. 试解释硼的第一电离势小于 Be 的第一电离势, 而硼的第二电离势大于 Be 的第二电离势。

41. 判断原子序数分别为 33, 52, 74, 92 四个元素在哪一周期, 哪一类?

42. 下列几个原子最外能级组上的电子结构分别为  $6p^6 7s^2$ ,  $6d^{10} 7s^2$ ,  $5s^2 5p^5$ ,  $3s^2 3p^6$ ,  $3d^6 4s^2$ ,  $3d^{10} 4s^1$ ,  $5d^4 6s^2$ ,  $4f^1 5d^1 6s^2$ , 写出它们的元素名称, 原子序数, 周期数, 族数。

43. 人们预言具有 114 个质子和 184 个中子的核可以非常稳定地存在(半衰期可以为 100 年以上)如果能用某种方法制得此元素, 问:

- (1) 此新元素的近似原子量?
- (2) 外层电子的可能排布?

(3) 在性质上与什么元素相似?

44. 指出下列元素的原子序数, 并写出它们的核外电子排布:

- (1) 第四个惰性气体
- (2) 常温下为液态的非金属
- (3) 第七个过渡金属(第四周期)
- (4) 第一个出现 5s 电子元素
- (5) 4p 电子填充一半的元素
- (6) 4f 电子填充 4 个电子的元素

45. 试根据原子结构理论预测

- (1) 第八周期将包括多少种元素
- (2) 原子核外出现第一个 5g 电子的元素, 其原子序数是多少?
- (3) 第 116 号元素属于第几周期? 第几族?

46. 现有 A、B、C、D、E、F 六个原子, 分别有 1, 2, 5, 1, 3, 6 个价电子。已知 A、C 原子在次外层有 8 个电子; 而 B、D 二个原子在次外层有 10、13 个电子; E、F 二原子在次外层有 18 个电子, 试判断它们各属于哪一个族?

47. (1) 根据表中要求, 填写表中其它各项

(2) 上表中 A、B、C、D 四种元素中哪几种是金属元素? 金属性强弱如何? 哪几种是非金属元素? 非金属性如何?

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(主付族)	区	外层电子结构	最高氧化数
A				三				+7
B							5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	
C	19							
D			0	四		ds		

48. A、B、C、D 四个元素电子构型中“最后一个电子”的三个量子数列于下表, 指出这四种元素在周期表中是哪类(“最后电子”是按洪特规则 l、m<sub>l</sub>、m<sub>s</sub> 量子数由负到正的顺序排列得到的。)

	l	m <sub>l</sub>	m <sub>s</sub>
A	1	1	1/2
B	0	0	1/2
C	2	0	-1/2
D	3	-2	1/2

49. 试选出下列各组中半径最大的一个: (a) Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>; (b) Cl<sup>-</sup>, Ar, Ca<sup>2+</sup>; (c) Na,

K, Rb; (d) C, N, O; (e) O, F, Ne; (f) Ne, Na, Mg; (g) La, Lu; (h) Cu, Ag, Au; (i) Ba, Hf.

50. 用电子构型解释:

- (1) 金属半径大于同周期非金属半径;
- (2) H 表现出和 Li 与 F 相似的性质;
- (3) 从 Ca 到 Ga 原子半径的减小程度要比从 Mg 到 Al 的大。

51. 假设在别的星球上发现一些物料, 它们服从下列量子数的限制:

$$n > 0, l + 1 \leq n, m_l = +l \text{ 或 } -l, m_s = +1/2$$

假设洪特规则仍然适用, 则

- (1) 在该星球上头三种惰性气体的原子序数应当是多少?
- (2) 头三种卤素的原子序数应当是多少?

52. 用斯莱脱规则, 计算下列电子所受到的有效核电荷  $Z^*$

- (1) Ca 原子的价电子
- (2) Mn 原子的价电子
- (3) Br 原子的价电子

53. 比较下列各对元素中, 哪一个电离能离?

- (1) Li 和 Cs
- (2) Li 和 F
- (3) Cs 和 F
- (4) F 和 I

54. 比较下列各对元素中, 哪一个电子亲和能高?

- (1) F 和 Cl
- (2) Cl 和 Br
- (3) O 和 S
- (4) S 和 Se

55. 如果我们把三维空间里的周期系搬到一个想象中的“平面世界”去, 那是一个二维世界。那里的周期系是根据三个量子数建立的, 即  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$   $\pm(n-1)$ ,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。其中  $m$  相当于三维世界中的  $l$  和  $m_s$  两者的作用 (例如用它也能表示 s、p、d、……)。另外, 在三维世界中的基本原理和方法对这个二维的“平面世界”也适用。试回答:

(1) 画出“平面世界”周期表中前四个周期。按照核电荷标明原子序数, 并用原子序数 ( $Z$ ) 当作元素符号 (例如第一号元素的元素符号即为 1), 写出每个元素的电子构型。

(2) 现在研究  $n \leq 3$  的各元素。指出与“平面世界”中每种元素相对应的三维空间中的各种元素的符号。根据这种相似性, 你估计在常温、常压下, 哪些“二维世界”的单质是固体、液体和气体?

(3) 画图说明  $n = 2$  的“平面世界”元素的第一电离能的变化趋势。在“平面世界”周期表中, 画出元素的电负性增长方向。

(4) 在这个“平面世界”中有哪些规则和三维世界中所用的 8 电子和 18 电子规则相当?

(5)  $n = 2$  的各元素分别与最轻的元素 ( $Z = 1$ ) 形成简单的二元化合物。用原子序数作为元素符号; 画出它们的路易斯结构式并画出它们的几何构型。指出分别与它们中每一个化合

物相应的三维世界中的化合物。

## 第八章 化学键和分子、晶体结构

1. 写出下列物种的路易斯结构（标明所有的未成键价电子），并标出形式电荷。

- (1)  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$       (2)  $\text{SnCl}_3^-$       (3)  $\text{BrF}_4^-$       (4)  $\text{XeF}_2$   
 (5)  $\text{NS}^-$       (6)  $\text{SO}_3\text{F}^-$       (7)  $\text{HOClO}$       (8)  $\text{S}_4\text{N}_3^+$  (七元环)

2. 画出满足下列物种的八隅体结构，标出所有未成键电子对和形式电荷，并指出重要的共振结构：

- (1)  $\text{NOF}$       (2)  $\text{NOF}_3$       (3)  $\text{ClO}_3^-$       (4)  $\text{N}_3^-$   
 (5)  $\text{PH}_2^-$       (6)  $\text{SbCl}_5$       (7)  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$       (8)  $\text{SO}_2$

3.  $\text{N}_2\text{F}_3^+$  的结构中，哪一种是比较稳定的？

4.  $\text{S}_4\text{N}_3^+$  七元环中，你预期哪个 S—N 键是最短的？

5. 画出重氮甲烷  $\text{CH}_2\text{N}_2$  的共振结构。如果重氮甲烷进行热分解，产物是什么？

6. 用价层电子对互斥理论预言下列分子或离子的尽可能准确的几何形状：

- (1)  $\text{PCl}_3$       (2)  $\text{PCl}_5$       (3)  $\text{SF}_2$       (4)  $\text{SF}_4$       (5)  $\text{SF}_6$       (6)  $\text{ClF}_3$   
 (7)  $\text{IF}_4^-$       (8)  $\text{ICl}_2^+$       (9)  $\text{PH}_4^+$       (10)  $\text{CO}_3^{2-}$       (11)  $\text{OF}_2$       (12)  $\text{XeF}_4$

7. 用价层电子对互斥理论解释：

(1) 氮、磷、砷、锑的氢化物的键角为什么从上到下变小？

(2) 为什么  $\text{NH}_3$  的键角是  $107^\circ$ ， $\text{NF}_3$  的键角是  $102.5^\circ$ ，而  $\text{PH}_3$  的键角是  $93.6^\circ$ ， $\text{PF}_3$  的键角是  $96.3^\circ$ ？

8. 判断下列物种的几何构型，并指出中心原子采取何种杂化方式。

- (1)  $\text{AsF}_4^-$       (2)  $\text{XeOF}_3^+$       (3)  $\text{SF}_5^+$       (4)  $\text{Cl}_2\text{CO}$   
 (5)  $\text{HO}_2^-$       (6)  $\text{HNO}_3$       (7)  $\text{I}_3^+$       (8)  $\text{I}_3^-$

9. 写出下列物种： $\text{H}_2^-$ 、 $\text{Li}_2$ 、 $\text{Be}_2$ 、 $\text{B}_2$ 、 $\text{N}_2^+$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2^-$

(1) 分子轨道表示式； (2) 判断哪个最稳定，哪个不存在； (3) 判断哪些物种有顺磁性。

10. 用分子轨道法预言  $\text{N}_2^+$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2^-$  的相对稳定性大小。

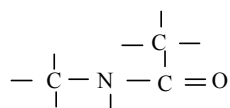
11. 用分子轨道理论预言：

(1)  $\text{CN}^+$  和  $\text{CN}^-$  的键级；

(2) 在  $\text{CO}$ 、 $\text{CN}$  和  $\text{NO}$  中，哪一种分子的键能最大？

(3) 在  $\text{CO}$ 、 $\text{B}_2$ 、 $\text{NO}^-$ 、 $\text{NO}^+$  和  $\text{C}_2^+$  中，哪些分子或离子具有顺磁性？

12. 蛋白质是由多肽链组成的，多肽链的基本单元如图：



试推测几个原子能共平面，试解释你的结论。

13. 指出下列分子中，每个 C 原子所采取的杂化类型：

- (1)  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$       (2)  $\text{CH}_3-\text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$   
 (3)  $\text{CH} \equiv \text{C}-\text{CH} = \text{CH}_2$       (4)  $\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHCH}_3$

14. 制备含  $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^{2-}$  甚至  $\text{O}_2^+$  的化合物都是可能的。

- (1) 对上述每种离子给出含该离子的一种化合物的化学式；  
 (2) 已知在上述物种中有一种是反磁性的，指出是哪一种；

(3) 已知下表四种物种中的 O—O 原子间距离为 112、121、132 和大约 149pm，有三种物种的键能约为 200，490 和 625kJ·mol<sup>-1</sup>，另一种未给出数据，试把这些数据填在下表中的合适位置，并确定每一物种的键级。

型体	原子间距离	键能	键级
$\text{O}_2$			
$\text{O}_2^+$			
$\text{O}_2^-$			
$\text{O}_2^{2-}$			

15. 写出丁二烯、苯、丙烯基、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{CO}_2$  中的离域  $\pi$  键。

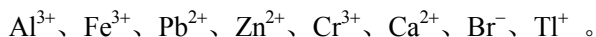
16. 画出 NO 分子轨道能级图（能级高低、次序与  $\text{N}_2$  相似）。

分别写出  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{NO}^-$  的分子轨道表示式，计算键级、比较稳定性大小。

17. 填满下表，要使  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{NH}_3\text{OH}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  等分子或离子与表中最后一栏所对的对应 N—O 键长相匹配，并填入键级。

分子或离子	N—O 键级	N—O 键长 (pm)
		106.2
		115.4
		118.8
		125.6
		142.0

18. 写出下列各离子的核外电子构型，并指出它们各属于哪一类的离子构型：



19.  $\text{RbBr}$  晶体的核间距为 342pm，用鲍林(Pauling)的方法；计算  $\text{Br}^-$  的半径。

20. (1) 若  $\text{Cs}^+$  离子的  $r_6 = 169\text{pm}$ 、 $n = 12$ ，试计算八配位时  $\text{Cs}^+$  离子的半径；

(2) 若  $\text{Li}^+$  离子的  $r_6 = 60\text{pm}$ 、 $n = 5$ ，试计算四配位时  $\text{Li}^+$  离子的半径。

21. 用 Born—Lande 公式计算  $\text{MgO}$  的晶格能。已知： $n = 7$ 、 $r_0 = 210\text{pm}$ 、 $A_a = 1.748$ 。

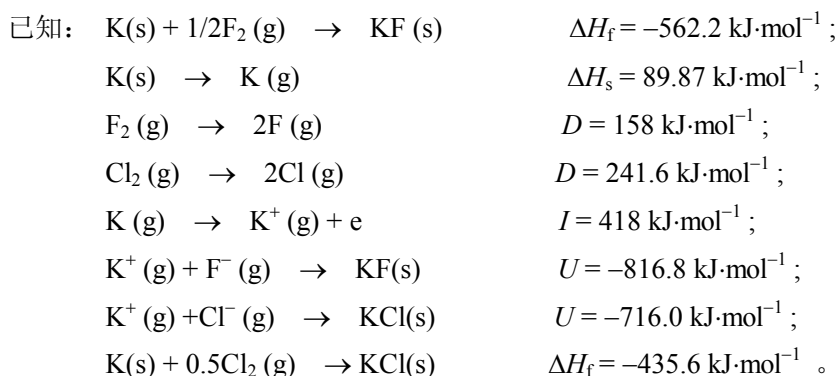
22. 用 Born—Lande 公式计算  $\text{KBr}$  的晶格能。已知： $n = 9.5$ 、 $r_0 = 328\text{pm}$ 、 $A_a = 1.748$ 。

23. 已知  $\text{NaBF}_4$  的晶格能为 665kJ·mol<sup>-1</sup>， $r_{\text{Na}^+} = 95\text{pm}$ ，利用 Kapustinskii 公式计算  $\text{BF}_4^-$  离子

的热化学半径。

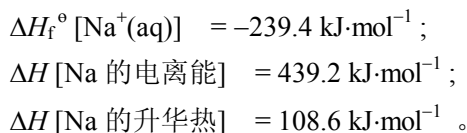
24. 已知  $r_{\text{SeO}_4^{2-}} = 243\text{pm}$ ,  $r_{\text{K}^+} = 133\text{pm}$ , 利用 Kapustinskii 公式计算  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  的晶格能。

25. 用 Born—Haber 循环计算氟和氯的电子亲和能。

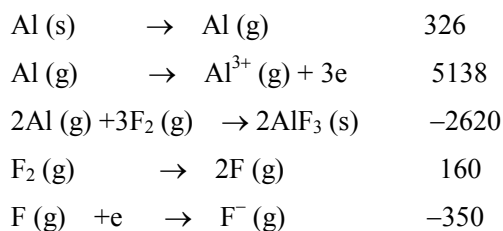


26. 以  $\Delta H_f(\text{NH}_4\text{Cl})$ 、 $D(\text{H}_2)$ 、 $D(\text{Cl}_2)$ 、 $\Delta H_f(\text{NH}_3)$ 、 $E(\text{Cl})$ 、 $U(\text{NH}_4\text{Cl})$ 、 $I(\text{H})$  设计热力学循环, 表示出  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{g})$  的质子亲和能  $P(\text{NH}_3)$  的表达式。

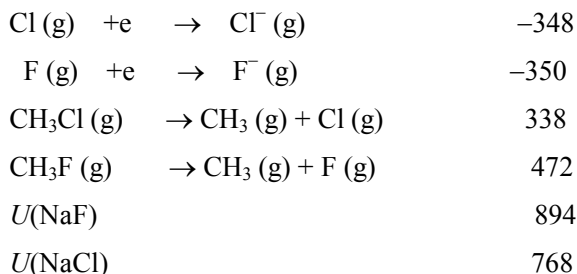
27. 已知如下的热力学数据, 试计算  $\text{Na}^+$  离子的水合能:



28. 由下面的数据计算  $\text{AlF}_3(\text{s})$  的晶格能:  $\Delta H^\circ [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$

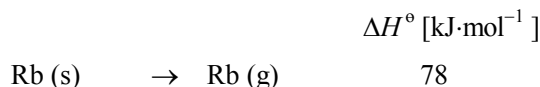


29. 已知  $\Delta H^\circ [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$

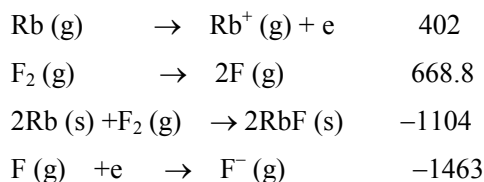


计算反应:  $\text{CH}_3\text{Cl(g)} + \text{NaF(s)} = \text{CH}_3\text{F(g)} + \text{NaCl(s)}$  的  $\Delta H$ 。

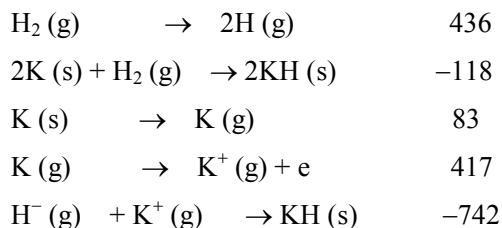
30. 由下面的数据计算  $\text{RbF(s)}$  的晶格能。



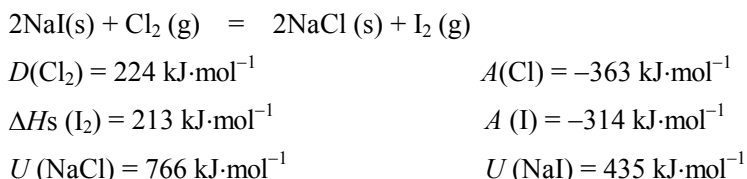




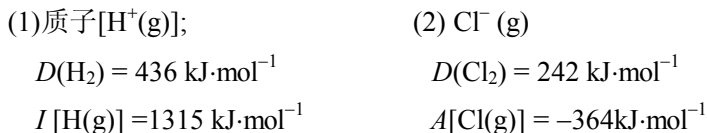
31. 由下面的数据计算氢原子的电子亲和能。  $\Delta H^\circ$  [kJ·mol<sup>-1</sup>]



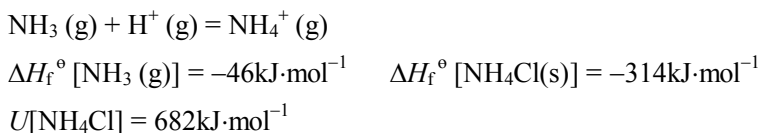
32. 用下面所给的数据，计算下面反应的焓变化。



33. 用下列各数据计算下面各离子的标准生成焓。



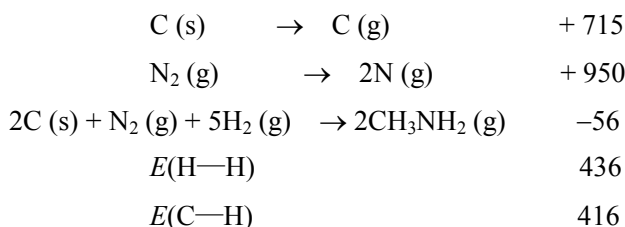
(3) 用你所得的结果和下面的数据，计算下面反应的 $\Delta H^\circ$ 。



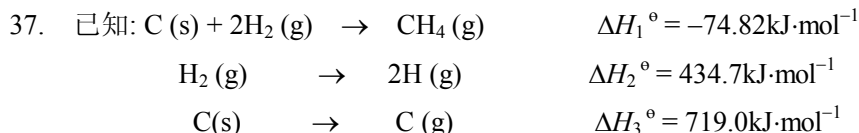
34. 已知： $U(\text{KCl}) = 694 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $U(\text{NaCl}) = 768 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $I(\text{K}) = 426 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $I(\text{Na}) = 501 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算反应  $\text{KCl(s)} + \text{Na (g)} = \text{NaCl (s)} + \text{K (g)}$  的焓变化。如果此反应的 $\Delta S = 0$ ，那么在 1000K 时，与过量的固态物质达到平衡的气体物质的各成份组成是多少？

35. 已知  $D(\text{N}_2) = 950 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{NF}_3$  气体的  $\Delta H_f^\circ = -113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $D(\text{F}_2) = 155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试计算： $E(\text{N—F})$  值。

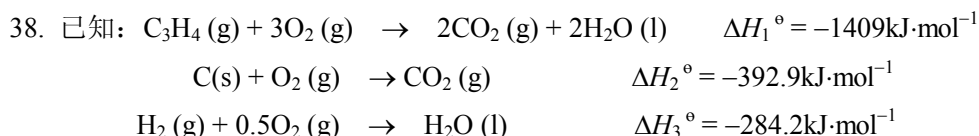
36. 由下面的数据计算  $E(\text{C—N})$  值。  $\Delta H^\circ$  [kJ·mol<sup>-1</sup>]



$E(\text{N—H})$  390



试用 Born—Haber 循环计算 C—H 的键能。



试用 Born—Haber 循环和第 37 题所求的 C—H 键能, 计算 C=C 的键能。



再利用第 37、38 题中的数据和计算结果来计算 C—C 的键能。

40. 实验测得某些离子型二元化合物的熔点为:

化合物:	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl
熔点: (°C)	992	801	747	662	768
化合物:	RbCl	CsCl	CaO	BaO	
熔点: (°C)	717	638	2570	1920	

试从晶格能的变化来讨论化合物的熔点随离子半径、离子电荷等变化的规律。

41. 估计下列化合物熔点和硬度变化的次序:

KCl    MgO    MgS    SiC    NaCl

42. 试解释:

- (1) NaCl 和 AgCl 的阳离子都是+1 价离子, 为什么 NaCl 易溶于水, 而 AgCl 难溶于水?
- (2) 为什么碱土金属碳酸盐的热分解温度从  $\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$  不断升高?
- (3) 预测在室温下 LiF 是否溶于水, 解释你的结论。

43. 下列各对离子中, 哪一个极化能力大, 为什么?

- (1)  $\text{K}^+$  和  $\text{Ag}^+$     (2)  $\text{Li}^+$  和  $\text{Be}^{2+}$     (3)  $\text{K}^+$  和  $\text{Li}^+$
- (4)  $\text{Ti}^{\text{II}}$  和  $\text{Ti}^{\text{IV}}$     (5)  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$

44. 画出  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$  三种可能的异构体, 并指出哪一种分子构型的偶极矩为零?

45. 判断下列各对化合物中, 键的极性大小:

- (1) ZnO 和 ZnS    (2)  $\text{BCl}_3$  和  $\text{InCl}_3$     (3) HI 和 HCl    (4)  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{Se}$
- (5)  $\text{NH}_3$  和  $\text{NF}_3$     (6)  $\text{AsH}_3$  和  $\text{NH}_3$     (7) IBr 和 ICl    (8)  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OF}_2$

46. 根据分子结构, 判断下列化合物中, 有无氢键存在, 如果存在氢键, 是分子间氢键, 还是分子内氢键?

- (1)  $\text{NH}_3$ ,    (2)  $\text{C}_6\text{H}_6$     (3)  $\text{H}_3\text{BO}_3$     (4)  $\text{HNO}_3$     (5)  $\text{C}_2\text{H}_6$

47. 说明  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$  和  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})(\text{OH})$  两种化合物溶、沸点的高低及其原因。

48. 判断下列各组分子之间存在什么形式的作用力。(即取向力、诱导力、色散力、氢键)

(1) 苯和  $\text{CCl}_4$  (2) 甲醇和水 (3)  $\text{HBr}$  和  $\text{HBr}$  (4)  $\text{CO}_2$  和水 (5)  $\text{NaCl}$  和水。

49. 下列各物质形成怎样的晶体?

(1)  $\text{NaCl}$  (2)  $\text{SO}_2$  (3)  $\text{Ni}$  (4)  $\text{MgCl}_2$  (5)  $\text{SiC}$

50. 已知金( $\text{Au}$ )晶体是面心立方体,金的原子半径为  $144\text{pm}$ , 请问:

(1)每个晶胞中含有几个金原子?

(2)计算晶胞边长。

(3)求出金晶体的密度。

51. 黄铜( $\text{Brass}$ )实际上是  $\text{Cu}-\text{Zn}$  合金,纯金属  $\text{Cu}$  和纯金属  $\text{Zn}$  的晶体分别都是 ABC 密堆积结构。当  $\text{Zn}$  的含量低于 33%时, X 光衍射证明黄铜结构仍然与纯金属相同。当  $\text{Zn}$  原子取代了  $\text{Cu}$  晶胞中所有顶角的  $\text{Cu}$  原子时, 黄铜晶胞的质量是多少?  $\text{Zn}$  在黄铜中的质量百分数是多少?

52. 钨属于体心立方, 其密度  $\rho = 19.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 试计算:

(1) 钨的原子半径。(2) 晶胞边长。(3) 一个晶胞中钨原子个数。

53. 将一定量纯粹的  $\text{NiO}$  晶体, 在氧气中加热, 部分  $\text{Ni}^{2+}$  被氧化成  $\text{Ni}^{3+}$ , 得到氧化物  $\text{Ni}_x\text{O}$ , 测得该氧化物的密度  $\rho = 6.47 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 用波长  $\lambda$  为  $154.0\text{pm}$  的 X 射线通过粉末法测得  $\theta = 18.71^\circ$  处有衍射峰, 属于立方系的 111 衍射。已知  $\text{Ni}$  的相对原子质量为 58.70, 纯粹的  $\text{NiO}$  晶体具有  $\text{NaCl}$  型结构,  $\text{Ni}-\text{O}$  核间距为  $207.85\text{pm}$ ,  $\text{O}^{2-}$  的离子半径为  $140.0\text{pm}$ 。

(1) 画出纯粹的  $\text{NiO}$  晶体的立方晶胞;

(2) 计算  $\text{Ni}_x\text{O}$  的晶胞参数;

(3) 计算  $x$  值, 并写出该氧化物的化学式 (标明  $\text{Ni}$  的价态)

(4) 在  $\text{Ni}_x\text{O}$  晶体中,  $\text{Ni}-\text{Ni}$  间的最短距离是多少?

54. 实际测得硅的晶体结构属金刚石型, 其密度为  $2.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,

(1) 计算晶胞参数  $a$ ;

(2) 计算晶体中  $\text{Si}-\text{Si}$  的键长;

(3) 计算硅原子的空间利用率。

55. 石墨具有层状结构

(1) 作出石墨层状分子结构的示意图。

(2) 试指出石墨层状分子中碳原子数与碳—碳单键数的相对比。请对上述结论的导出作出论证。若用两种方法论证更好。

(3) 实验测得石墨、苯和乙烯分子中碳碳键的键长依次为  $142$ 、 $140$  和  $133\text{pm}$ 。请对上述

系列中键长依次递减的现象作出合理的解释。

56. 试讨论碳的同素异性体金刚石、石墨和  $C_{60}$  晶体：

(1) 何者能溶于有机溶剂？为什么？

(2) 猜想三种异构体可能有一种在星际空间存在，发现一种异构体在死火山口存在，请确定各是何种异构体，解释它们为什么会在这些地方存在。

57. 试画出  $CO$ 、 $CO_2$ 、甲醛和甲酸分子的立体构型，标明各原子间的成键情况( $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $\Pi^m$ )，并估计各分子中碳—氧键的键长变化规律。

58. 在星际空间已经探测到  $OH$  基团。

(1) 根据分子轨道理论，仅用氧的  $2p$  和氢的  $1s$  轨道表述它的电子结构。

(2) 何种类型的分子轨道上包含未配对的电子？

(3) 这条轨道是和氧、氢两个原子相联系或仅定域在一个原子上？

(4) 预计  $OH$  的最低电子跃迁和  $OH^-$  的最低电子跃迁相比，哪一个需要的能量低？为什么？

59. (1) 写出  $NF$ 、 $NF^+$  和  $NF^-$  的结构式和基态分子轨道表示式。

(2) 预测这三种物种的键级。

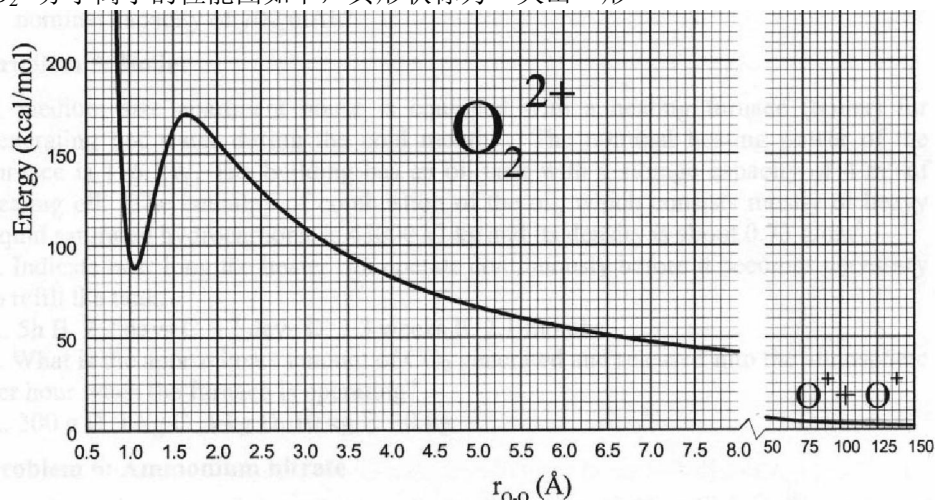
(3) 哪种物种具有顺磁性？指出未成对电子数目。

60. 等电子体  $NO$  和  $CF$  的键离解能分别为  $677.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $547.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 试画出各自路易斯结构式，并解释键能上的差距。

(2) 用分子轨道理论解释  $CF$  键比  $NO$  键弱。

61.  $O_2^{2+}$  分子离子的位能图如下，其形状称为“火山”形



(1)  $O_2^{2+}$  是奇特的分子离子，你可以预期它不可能存在的理由是什么？但在六十年代中期在实验上发现了它的存在，其理由又是什么？

(2) 为形成  $O_2^{2+}$  分子离子，两个  $O^+$  离子的最小动能是多少？

(3)  $O_2^{2+}$  在热力学上稳定吗？在动力学上稳定吗？

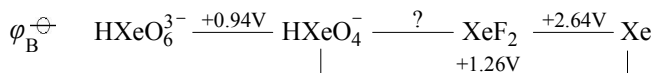
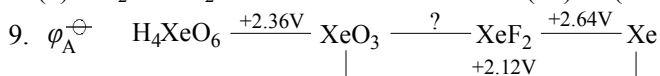
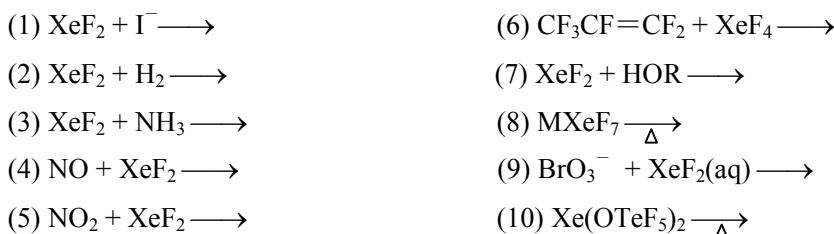
(4)  $O_2^{2+}$  的离解能是多少？

- (5)  $O_2^{2+}$ 可以用来储存能量，1个  $O_2^{2+}$  分子离子可储存能量？
- (6)  $O^+-O^+$ 的键长是多少？
- (7) 为形成  $O_2^{2+}$ 离子，两个  $O^+$ 阳离子之间应相距的最短距离是多少？

## 第九章 稀有气体

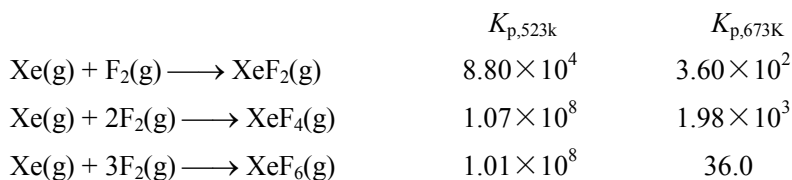
1. 氦的起源是什么？
2. 为什么稀有气体的沸点随其原子系数增加呈现规律性的变化？
3. 如何从 Xe 制备 XeF<sub>2</sub>、XeF<sub>4</sub> 和 XeF<sub>6</sub>？
4. 写出水与 XeF<sub>2</sub>、XeF<sub>4</sub> 和 XeF<sub>6</sub> 作用的平衡反应方程式？
5. 怎样制取氙酸盐和高氙酸盐？
6. 写出在酸性溶液中，用 I<sup>-</sup> 还原 XeO<sub>3</sub> 以得到 Xe 的反应方程式。
7. 试用 VSEPR 理论，推测 XeF<sub>4</sub>、XeO<sub>3</sub>、XeO<sub>6</sub><sup>4-</sup> 的结构式。

8. 完成下列各反应



- (1) 试述上述电位图中，未知的电极电位？
- (2) 上述哪些电对的电极电位与溶液的 pH 有关？
- (3) 上述哪些氧化态能发生歧化？
- (4) 利用上述的数据，你能否计算出 K<sub>w</sub> 值，若能，请计算出来。若不能，指出还应有哪些常数？

10. 氙和氟作用，生成 XeF<sub>2</sub>、XeF<sub>4</sub> 和 XeF<sub>6</sub>，其反应的平衡常数分别为



- (1) 现要求制备压强为 1atm 的 XeF<sub>2</sub>，而 XeF<sub>4</sub> 含量小于 1%，求在 250℃ 和 400℃ 时，氙和氟的初压力比应各为多大？
- (2) 为了制备压强为 1atm 的 XeF<sub>6</sub>，而 XeF<sub>4</sub> 含量小于 10%。试问用单质合成时，温度选用 250℃？还是 400℃ 好？还是两者都可以？其次在所选用的温度下，平衡时氟的分压为多大？
- (3) 欲制备 XeF<sub>4</sub> 时，应选 250℃ 还是 400℃？或两者均可？

## 第十章 碱金属与碱土金属

1. 钠、钾、锂、铷和铯在过量氧气中燃烧时，各生成何种氧化物？各类氧化物与水的作用情况如何？
2. 金属钠为什么放在煤油中保存？放在汽油中好不好？放在液氮中行不行？金属锂能否放在煤油中？
3. Li、Na、K、Rb 和 Cs 的逸出功分别为 2.42、2.28、2.24、2.09 和 1.96eV，
  - (1) 这样一个顺序与碱金属的什么性质有关？
  - (2) 这些金属中有哪些用可见光照射，能显示光电效应？
4. 解释下列事实：
  - (1) 碳酸钠溶液加到铜盐溶液中，得到碱式碳酸盐的沉淀。
  - (2) IA 族中只有锂与氮反应，生成氮化物。
  - (3) 如果用氨—氯法得到碳酸钠的方法来制备碳酸钾是不可行的。
5. 提纯 NaCl 过程中，为什么要先加入 BaCl<sub>2</sub>，再加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，然后将溶液调至酸性？各步的作用是什么？
6. 根据 Born—Haber 循环，指明什么因素构成氯化锂稳定，氯化钾不稳定？
7. 根据 Born—Haber 循环，指明什么因素构成锂的还原电位与铯的相近？
8. 氟化铯晶体虽然具有最高的离子性，但为什么它的熔点却较低？
9. 氢化钠和水作用，放出氢气并生成苛性钠。已知氢化钠的生成热为 56.43kJ·mol<sup>-1</sup>，苛性钠生成热为 468.2kJ·mol<sup>-1</sup>，试计算氢化钠与水反应的热效应。
10. Li(s) + H<sub>2</sub>O → LiOH(aq) + 1/2H<sub>2</sub>(g) 的  $\Delta H^\circ_{298} = -508.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而 Na(s) + H<sub>2</sub>O → NaOH(aq) + 1/2H<sub>2</sub>(g) 的  $\Delta H^\circ_{298} = -469.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，但为什么锂与水的反应不激烈？
11. Na<sup>+</sup>(aq)的  $\Delta H^\circ_f = -239.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，Na 的第一电离势是 493.2kJ·mol<sup>-1</sup>，钠的升华热为 108.6kJ·mol<sup>-1</sup>，试求：Na<sup>+</sup>离子的水合能。
12. 已知：K 的标准还原电位为 -2.92V，在水溶液中，K<sup>+</sup>离子的水合能为 -322kJ·mol<sup>-1</sup>，K 的升华热为 88kJ·mol<sup>-1</sup>，K 的第一电离势为 418kJ·mol<sup>-1</sup>，试计算：
$$\text{K(s)} \rightarrow \text{K}^+(\text{1mol}\cdot\text{dm}^{-3}) + \text{e}$$
 的  $\Delta S^\circ$ 。
13. 钠的第一电离能大于钾的第一电离能，但为什么可通过下列反应来制备金属钾？
$$\text{KCl(l)} + \text{Na} = \text{NaCl(l)} + \text{K}$$
14. 在液氨中用氢与钠反应能否制备氢化钠？为什么？
15. 如何由 Li<sub>2</sub>O 制取 LiH？试从热力学观点分析是否可以直接用氢气作用于 Li<sub>2</sub>O 而制备 LiH？
16. 写出下列各反应的化学方程式：
  - (1) 钙与氯气
  - (2) 钡与冷水
  - (3) 氧化钙与水
  - (4) 氮化镁与水

17. 钙在空气中燃烧时生成何物？为何将所得产物浸泡在水中时，可以觉察到大量的热并嗅到氨的气味？写出一切有关的化学方程式。

18. 根据表列数据，说明氟化钠、碘化钠、氧化镁的熔点为何不同？

离子电荷	NaF	NaI	MgO
离子电荷	1	1	2
键长(pm)	231	318	210
熔点(°C)	988	660	2800

19. 碱土金属的碳酸盐的热分解温度为什么依 Be、Mg、... Ba 的顺序逐渐增加？

20. IIA 族金属的第二电离能远远大于其第一电离能，为什么 IIA 组金属不形成+1 价化合物。

21. 为什么在酸性溶液中钡的还原能力强，而在碱性溶液中则钙的还原能力强？

22. 盛氢氧化钡溶液的瓶子，在空气中放置一段时间后，内壁蒙有一层白色薄膜，这是什么物质？欲除去这层薄膜，应采取下列何种物质来洗涤？试说明理由。

(1) 水 (2) 盐酸溶液 (3) 硫酸溶液

23. 为什么高氯酸镁是极好的干燥剂？

24. 如何从氧化钡制备过氧化钡？

25. 试从  $E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$  来说明镁与水反应的情况，但与实际情况比较，有何不同？为什么？

26. 为什么  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在空气中加热不能脱水，怎样才能制备无水  $\text{MgCl}_2$ 。

27. 如何鉴别下列物质：

(1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  (2)  $\text{CaSO}_4$  和  $\text{CaCO}_3$

(3)  $\text{NaCl}$  和  $\text{MgCl}_2$  (4)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{MgCO}_3$

28. 现有一混合物，其中可能含  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CuSO}_4$ ，按如下步骤进行实验：

(1) 溶于水得到一无色溶液和白色沉淀

(2) 白色沉淀可溶于稀盐酸并有气体产生

(3) 无色溶液的焰色是黄色

问以上五种物质哪些一定存在？哪些一定不存在？哪些可能存在？

29. 电解  $0.251\text{dm}^3$ 、 $0.220\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{MgCl}_2$  溶液，直到收集到  $104\text{cm}^3$  氢气和  $104\text{cm}^3$  水蒸气的混合物。问是否有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀产生？(已知：在  $23^\circ\text{C}$ ， $748\text{torr}$  条件下，这时溶液的蒸汽压为  $21\text{torr}$ )

30. 镁条在空气中燃烧，产物溶于  $60.0\text{mmol HCl}$  的盐酸中，加甲基橙并用  $\text{NaOH}$  溶液回滴，用去  $12.0\text{mmol}$  的  $\text{NaOH}$ ，恰好到终点，然后加过量的碱，蒸馏溶液，馏出的  $\text{NH}_3$  被另一酸性溶液吸收(其中含量  $10.0\text{mmol HCl}$ )，吸收完后，回滴该溶液用去  $6.0\text{mmol NaOH}$ ，试计算：

(1) 该镁条燃烧时，有百分之几的镁生成  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ? (2) 镁条原来重多少克？



31. 从下面的数据，通过计算说明，Ca 与 Cl<sub>2</sub> 反应生成 CaCl<sub>2</sub>(s)而不能生成 CaCl(s)。

	$\Delta H^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Ca(s) $\longrightarrow$ Ca(g)	+177
Ca(g) $\longrightarrow$ Ca <sup>+</sup> (g) + e	+589
Ca <sup>+</sup> (g) $\longrightarrow$ Ca <sup>2+</sup> (g) + e	+1146
Cl <sub>2</sub> (g) $\longrightarrow$ 2Cl(g)	+242
Cl(g) + e $\longrightarrow$ Cl <sup>-</sup>	-354
CaCl <sub>2</sub> 的 $A_a=5.00$ , $r_o=281\text{pm}$ , $n=9$	
CaCl 的 $A_a=1.748$ , $r_o=314\text{pm}$ , $n=9$	

32. 在一含有 Ba<sup>2+</sup>离子和 Sr<sup>2+</sup>离子的溶液中，已知钡离子的浓度为 0.10mol·dm<sup>-3</sup>，锶离子的浓度为 0.10mol·dm<sup>-3</sup>，若在此溶液中，滴入 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液并充分搅拌。假定反应过程中，溶液体积保持不变，试通过计算，回答如下问题：

- (1) 首先从溶液中沉淀出来的是 SrCrO<sub>4</sub> 还是 BaCrO<sub>4</sub>?
- (2) 在第一种沉淀刚析出时，[CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]为多少?
- (3) 在第二种沉淀刚析出时，溶液中[CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]又为多少?
- (4) 当第二种沉淀刚析出时，溶液中第一种沉淀的阳离子的浓度是多少?

(已知  $K_{sp, SrCrO_4}=2.2 \times 10^{-5}$ ,  $K_{sp, BaCrO_4}=1.17 \times 10^{-10}$ )

33. 利用什么反应，你可以得到下列氢化物?

- (1) 从 CuI 制备 CuH
- (2) 从 Po 制备 H<sub>2</sub>Po
- (3) 从 Ba 制备 BaH<sub>2</sub>

34. 在液氨中是否可能用氢与钠反应制备氢化钠? 为什么?

35. 二甲基铍和二甲胺反应，形成 1 : 1 的配合物并放出 1mol CH<sub>4</sub>，给出此 1 : 1 的配合物最可能的结构式。在熔融状态，1 : 1 的二甲基铍和二甲胺反应可以形成三聚体，试画出该三聚体的结构式，并说明铍原子在每一种化合物中的杂化类型。

36. 下列各氢化物中，H 原子占有正四面体空隙的占有率是多少?

TiH <sub>2</sub> (hcp)	Pd <sub>2</sub> H(ccp)	Zr <sub>4</sub> H(hcp)	CuH(ccp)
ThH <sub>2</sub> (ccp)	CeH <sub>2</sub> (ccp, hcp)		

(括号中字母表示纯金属中金属原子的堆积方程式: hcp: hexagonal closest-packed;  
 ccp: cubic closest-packed)

37. 加热化合物 A，生成化合物 B 和氯化钠。电解 B 的水溶液，生成化合物 C 和氢气。某气态化合物 D (b. p. 为 11°C) 是一种强氧化剂。它跟 NaOH 的水溶液反应，生成化合物 A、B 和水。D 被臭氧氧化，生成化合物 E，后者与 NaOH 的水溶液反应，生成化合物 B、C 和水。

- (1) 写出 A  $\longrightarrow$  E 化合物的化学式
- (2) 写出所有反应的化学方程式

## 第十一章 卤素

1. 写出盐酸与下列各物质反应的化学方程式：  
(1)  $\text{MnO}_2$  (2)  $\text{KMnO}_4$  (3)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
2. 写出下列各反应的化学方程式：  
(1) 硫在氯气中燃烧  
(2)  $\text{PCl}_3$  水解  
(3) 在碱性溶液中， $\text{ClO}_2$  的歧化反应  
(4) 碘溶于  $\text{KI}$  溶液中  
(5) 氟气与二氧化硅反应
3. 用食盐为基本原料，制备下列各物质：  
(1)  $\text{NaClO}$  (2)  $\text{KClO}_3$  (3)  $\text{KClO}_4$  (4)  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$   
(5)  $\text{HClO}_4$  (6)  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  (7)  $\text{HClO}_3$
4. 画出下列各物种的几何构型(分子中的孤电子对也要表示出来，并说明中心原子的轨道如何杂化，是等性杂化还是不等性杂化)  
(1)  $\text{ClF}_2^-$  (2)  $\text{BrF}_3$  (3)  $\text{IF}_5$  (4)  $\text{ClF}_4^-$  (5)  $\text{BrF}_4^+$  (6)  $\text{ICl}_2^+$  (7)  $\text{OF}_2$  (8)  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$
5. 为什么  $\text{ClO}^-$  歧化成  $\text{Cl}^-$  和  $\text{ClO}_3^-$  ?
6. 试解释：HI 的酸性比 HCl 强，但  $\text{HIO}_3$  的酸性比  $\text{HClO}_3$  弱。
7. 根据电极电势表，写出  $\text{HClO}$  作为：  
(1) 氧化剂、(2) 还原剂、(3) 酸的化学反应方程式。
8. 为什么不能用浓硫酸与溴化物和碘化物反应，制得纯的  $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$ ? 写出有关的反应方程式。
9. 为什么  $\text{F}_2$  和  $\text{I}_2$  的离解能的数值会相近?
10. 在碱性溶液中  $(\text{SCN})_2$  水解得到硫酸根离子，氰根离子和硫氰根离子，写出此水解的离子方程式。根据此反应，能否把  $(\text{SCN})_2$  分类在假卤素中? 说明理由。
11. 氯的含氧酸  $[\text{Cl}(\text{OH})\text{O}_n, n = 0, 1, 2, 3]$  中随氯的化合价升高，为什么酸性增强，而氧化性却反而减弱?
12. 为什么  $\text{AlF}_3$  的沸点高达  $1290^\circ\text{C}$ ，而  $\text{AlCl}_3$  沸点却只有  $160^\circ\text{C}$  ?
13. 试解释金属  $\text{Fe}$  与盐酸作用，产物是  $\text{FeCl}_2$ ，而与氯气作用，产物是  $\text{FeCl}_3$ 。
14. 试解释： $\text{I}_2$  溶于  $\text{CS}_2$  中呈紫色，但它的水溶液却是棕色的。
15. 为什么一氯化碘 ( $\text{ICl}$ ) 比一溴化碘更容易极化?
16. 当  $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$  作还原剂时，分子中哪种元素被氧化? 排出它们作为还原剂能力的大小。
17. 为什么把  $\text{OF}_2$  称为二氟化氧而不称为氧化二氟?

18. 试叙述氯的含氧酸的酸性、热稳定性、氧化性的递变规律。并加以解释。

19. 氢氟酸与其它氢卤酸相比有何特性？怎样解释？

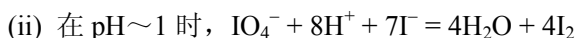
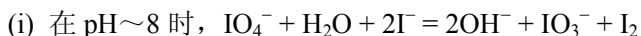
20. 为什么氟比其他卤素更活泼？(试从结构特点来回答)

21. 某一学生设计实验，制得一种盐溶液 A，加入 NaCl 溶液，有白色沉淀 B 析出，B 可溶于氨水，所得溶液为 C，向溶液 C 中加入 NaBr 溶液，则又有另一种浅黄色沉淀 D 析出，D 在阳光下容易变黑，D 可溶于硫代硫酸钠，其溶解后的溶液为 E，于 E 中通入 H<sub>2</sub>S，又有黑色沉淀 F 析出，自溶液中分离出 F，加入浓 HNO<sub>3</sub>，沸腾后，滤出产生的黄色沉淀后，又可得原来的溶液 A。上述实验中的 A、B、C、D、E、F 各是什么物质？写出有关方程式。

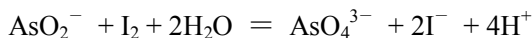
22. 实验室有一卤化钙，易溶于水，试利用浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 确定此卤化钙的性质和名称。

23. 在液态 BrF<sub>3</sub> 中，用 KBrF<sub>4</sub> 滴定 Br<sub>2</sub>PbF<sub>10</sub>，过程中出现电导最低点，试解释此现象，并写出有关化学反应方程式。

24. IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子可以被 I<sup>-</sup> 还原，还原的方法有如下两种，它与 pH 值有关：



在 pH=8 的缓冲溶液中，某 25cm<sup>3</sup> 含 IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子的溶液与过量的 KI 反应，放出 I<sub>2</sub>，产生的 I<sub>2</sub> 需要 7.60cm<sup>3</sup> 浓度为 50.0mol·m<sup>-3</sup> 的 AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子反应：



再取 25cm<sup>3</sup> 原溶液，酸化后与过量的 KI 反应，生成的 I<sub>2</sub> 需要 50.0cm<sup>3</sup>，浓度为 100.0mol·m<sup>-3</sup> 的 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 溶液完全反应。计算此 1dm<sup>3</sup> 原溶液中 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 IO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的摩尔数各为多少？

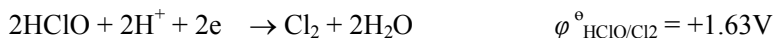
25. 用未知浓度的盐酸滴定含有 1.00×10<sup>-3</sup>molKIO<sub>3</sub>、大量的 KI 和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的水溶液，并加入几滴甲基橙指示剂，开始滴定时没有碘析出，甲基橙也没有变色，直到加入 30cm<sup>3</sup> 盐酸后，甲基橙才变色。试说明此滴定过程的现象，并计算此盐酸的浓度。

26. 一电解质溶液含 NaCl、NaClO 和 NaClO<sub>3</sub>，取 25cm<sup>3</sup> 此溶液加入醋酸和过量的 KI，析出的 I<sub>2</sub> 需与 18.75cm<sup>3</sup>、1.00kmol·m<sup>-3</sup> 的硫代硫酸钠溶液完全反应，在此反应中仅 ClO<sup>-</sup> 参加反应，ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 不参加反应。

另取 25cm<sup>3</sup> 此溶液，加入过量的 Fe<sup>2+</sup> 溶液，加热至沸。冷却后发现在此过程中有 5.40×10<sup>-2</sup>mol 的 Fe<sup>2+</sup> 被氧化，此时 ClO<sup>-</sup> 和 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 都反应。

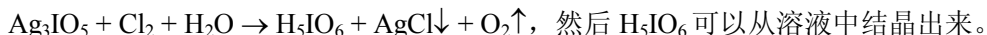
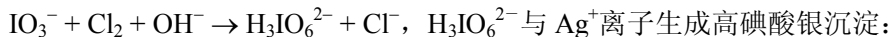
再取 25cm<sup>3</sup> 此溶液，用 SO<sub>2</sub> 还原，再加入 AgNO<sub>3</sub> 溶液，得到 AgCl 沉淀 2.8668g，计算此溶液中 Cl<sup>-</sup>，ClO<sup>-</sup> 和 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度各为多少？

27. 根据二个半反应



试计算 Cl<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 反应，生成 HClO 及 Cl<sup>-</sup> 的 ε°。并回答氯气的自身氧化还原反应为什么发生于 1mol·dm<sup>-3</sup> 的 OH<sup>-</sup> 水溶液中，而不发生在 1mol·dm<sup>-3</sup> 的 H<sup>+</sup> 水溶液中。(以平衡原理解释)

28. 高碘酸根离子可以用氯气氧化碘酸根离子的碱性溶液制得:



(1) 配平上述反应方程式。

(2) 100gNaIO<sub>3</sub>可以制得多少克高碘酸。

29. 完成下列化学反应方程式

(1) 化学合成制单质氟

(3) (SCSN<sub>3</sub>)<sub>2</sub>与碱作用

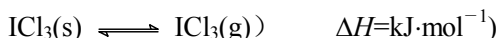
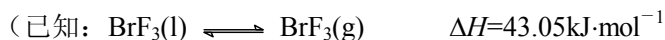
(2) 碲化钾与浓硫酸反应

(4) 二氧化锰与硫氰酸反应

30. 根据反应热效应:



计算: ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, ICl<sub>3</sub>分子中, Cl—F, Br—F, I—F 化学键的平均能量。



31. CsICl<sub>2</sub>热分解的产物是什么? 为什么一般不能形成含氟元素的碱金属多卤化物?

32. 试画出下列多卤化物离子的结构式

(1) ICl<sub>4</sub><sup>-</sup>

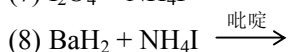
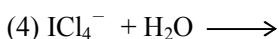
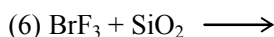
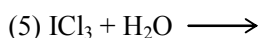
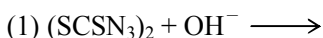
(2) ClI<sub>4</sub><sup>-</sup>

(3) I<sub>5</sub><sup>-</sup>

(4) I<sub>9</sub><sup>-</sup>

(5) I<sub>8</sub><sup>2-</sup>

33. 试完成下列各离子方程式



34. 画出 IF<sub>2</sub><sup>+</sup>、IF<sub>4</sub><sup>+</sup>和 IF<sub>6</sub><sup>+</sup>的几何构型并指出大致的键角。

35. 为什么氟与许多非金属作用常常比许多金属作用来的剧烈?

36. 在 SnI<sub>4</sub>晶体中, I 原子以立方面心堆积, 离子半径为  $r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.71\text{\AA}$ ,  $r_{\text{I}^-} = 2.19\text{\AA}$ 。试说明 Sn<sup>4+</sup>占有 I<sup>-</sup>离子的何类空隙中? 空隙占有率是多少? 一个晶胞中有多少个 I<sup>-</sup>离子?。

37. 为什么完全干燥的氟化氢对多数金属和金属氧化物不起作用?

38. 为什么不能形成高氧化态的碘化物而能形成高氧化态的氯化物和溴化物?

39. 在化合物 Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中 O—O 键长为 1.217Å, 比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中的 O—O 键 (1.48Å) 短, 其 O—F 键为 1.57Å 比 OF<sub>2</sub>中的 O—F 键要长。试解释之。

40. 计算氯分子离子(Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>)的生成焓并评估 Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>和 Cl<sub>2</sub>中的共价键强度。

已知  $E_{(\text{Cl}-\text{Cl})} = 240\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $I_{(\text{Cl})} = 1250\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $I_{(\text{Cl}_2)} = 1085\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 第十二章 氧族元素

1. 写出臭氧与下列物质发生反应的化学方程式:

- (1) 在酸性溶液中  $\text{I}^-$  到  $\text{I}_2$ 。
- (2) S 到硫酸(在水存在下)
- (3)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  到  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (在碱性介质中)

2.  $\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$  的过程是一个吸热过程, 但为什么许多化合物中存在  $\text{O}^{2-}$  离子?

3. 试解释:  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  中 O—O 键长分别为 1.21、1.28 和 1.48, 为什么会有这种增加趋势?

4. 试用分子轨道理论说明: 许多过氧化物有颜色。

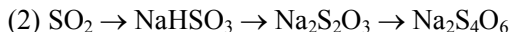
5. 用乙基蒽醌法生产  $\text{H}_2\text{O}_2$  有什么好处?

6. 从标准电极电位看

$$\varphi^\ominus_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}(+1.776\text{V}) > \varphi^\ominus_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}(+1.491\text{V}) > \varphi^\ominus_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}(+1.358\text{V})$$

但为什么  $\text{H}_2\text{O}_2$  遇  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{Cl}_2$  时都起还原剂的作用? 写出相应的离子方程式。

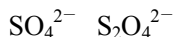
7. 完成下列各反应, 写出化学方程式并注明反应条件(可写离子方程式):



↓



↓    ↘



8. 写出硫(S)与  $\text{H}_2$ 、C、Fe、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{HNO}_3$  反应的化学方程式。

9. 写出  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{Br}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  反应的离子方程式(在酸性条件下)

10. 写出硫作为氧化剂的三个化学方程式, 又作为还原剂的三个化学方程式。

11. 用化学方程式表示以下各反应

- (1) 过氧化氢在酸性介质中与高锰酸钾溶液的反应
- (2)  $\text{CaS}_5$  与盐酸反应
- (3)  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$  与水反应
- (4)  $\text{PCl}_5$  和  $\text{SO}_2$  反应
- (5) 二氯化硫(VI)慢慢地加入硫化钾(KHS)的水溶液内
- (6) 硫代硫酸钠溶液与碘反应
- (7) 亚硫酸钠溶液与碘的反应
- (8) 以过量的硫代硫酸盐处理酸化的碘酸钾溶液

12. 在自然界中发现的硫是以硫化物(如  $\text{Cu}_2\text{S}$ )和硫酸盐(如  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )存在, 但不存在亚硫酸盐, 试解释其原因?

13.  $\text{SF}_6$  非常稳定, 不易与其他试剂反应, 也不易分解, 故能作为高压电机的绝缘气体。试解释  $\text{SF}_6$  的惰性性质。

14. 试解释:

(1)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的结构式相似

(2)  $\text{SO}_2$  有偶极距, 但  $\text{SO}_3$  没有偶极距

(3) 亚稳态的紫色的  $\text{S}_2$  具有顺磁性

15. 硫代硫酸钠为何可用作卤素、重金属离子, 氰化物中毒的解毒剂? 硫代硫酸钠溶液在保存时, 为何加入微量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 以保持溶液偏碱性?

16. 实验室中需要较大浓度的  $\text{S}^{2-}$ , 是用饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液好, 还是用  $\text{Na}_2\text{S}$  水溶液好? 为什么? 如若只有饱和的  $\text{H}_2\text{S}$  水, 你有甚么办法使它的  $\text{S}^{2-}$  离子浓度增大。

17. 实验室中制备  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 为何用  $\text{FeS}$  与盐酸反应? 而不用  $\text{CuS}$  与盐酸反应? 也不用  $\text{FeS}$  与硝酸反应?  $\text{H}_2\text{S}$  在空气中长期放置为什么变浑浊?

18. 解答下列问题, 并说明理由。

(1) 亚硫酸是良好的还原剂, 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  是良好的氧化剂, 但两者混合, 却看不到氧化还原反应的现象发生, 为什么?

(2) 为使  $\text{H}_2\text{S}$  气体干燥和纯化, 用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  来吸水, 行吗?

(3) 如何鉴别  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液? 如何鉴别  $\text{BaSO}_3$  沉淀和  $\text{BaSO}_4$  沉淀?

(4) 为什么碲和碘都可以形成高配位的含氧酸, 而同一族的其他元素却不能。

19. 试解释: 硫化氢在常温下是气态, 但水的分子量比硫化氢小, 却是液态。

20. 为什么亚硫酸盐溶液中常含硫酸根离子?

21. 一种盐 A 溶于水, 在水溶液中加入稀盐酸, 有一种刺激性气体 B 生成, 同时有黄色沉淀 C 析出, 该气体 B 能使  $\text{KMnO}_4$  溶液退色。若通  $\text{Cl}_2$  于 A 溶液中,  $\text{Cl}_2$  即消失, 并有 D 产生, 在作用后的溶液中加入钡盐, 即产生沉淀 E, 问 A、B、C、D、E 各为何物质? 试写出相应的反应方程式。

22. 有四种固体试剂:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}$ , 其标签已脱落。试设计一简便方法, 把它们逐一鉴别出来。

23. 某元素 X, 在空气中燃烧, 生成  $\text{XO}_2$ ,  $\text{XO}_2$  与  $\text{PCl}_5$  反应, 生成  $\text{XOCl}_2$ 。在室温下  $\text{XO}_2$  与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{XO}_3$  很难, 但是在有催化剂存在下, 此反应进行得很快。 $\text{XO}_2$  溶解在碱性溶液中, 得到  $\text{XO}_3^{2-}$ , 在有过的  $\text{XO}_2$  存在下的  $\text{XO}_3^{2-}$  溶液可以还原到  $\text{X}_2\text{O}_4^{2-}$ , 但  $\text{X}_2\text{O}_4^{2-}$  静止后就分解成  $\text{X}_2\text{O}_3^{2-}$  和  $\text{HXO}_3^-$ 。当  $0.1741\text{gX}_2\text{O}_4^{2-}$  的钠盐与过量的硝酸银的氨溶液反应, 得到  $0.2158\text{g}$  银的沉淀, 计算 X 的原子量, 写出上述各反应的方程式。

24. 连二硫酸可以由  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的电解来得到。  $2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ，氢气和氧气是副产品，在这个电解过程中，产生了  $9.72\text{dm}^3\text{H}_2$  和  $2.35\text{dm}^3\text{O}_2$  (已换算成标准状况下的体积)。问：

- (1) 有多少摩尔  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  产生？
- (2) 必须用于  $1.00\text{A}$  电流流过多长时间才能得到这一结果？

25. 现有  $40\text{g}$  锌，能生成多少克七水硫酸锌？分别用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶解，两种情况消耗的硫酸量是否相同？各有多少克硫酸是真正用在锌的氧化上？分别是哪种元素氧化了锌？生产上采用何种硫酸成本合算？

26. 含铜的某合金  $3.00\text{g}$  溶解后制得  $250\text{cm}^3$  的中性溶液，取该溶液  $25\text{cm}^3$ ，加入过量的  $\text{KI}$ ，再与  $22.5\text{cm}^3$ 、 $0.0500\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液完全作用，求合金中铜的含量？

27. 用化学方程式表示以下各物质发生的作用

- (1) 通二氧化硫于二氧化硒的稀硝酸溶液中
- (2) 用盐酸酸化多硫化铵
- (3) 三硫化二铬溶于水
- (4) 通  $\text{H}_2\text{S}$  于三氯化铁溶液中
- (5) 金溶于浓热的硒酸中

28. 在酸性溶液中： $\text{H}_2\text{S}$  与氧气反应，生成  $\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，但  $\text{H}_2\text{S}$  与硒( $\text{Se}$ )及碲( $\text{Te}$ )无此反应， $\text{H}_2\text{Se}$  与  $\text{S}$  反应，生成  $\text{H}_2\text{S}$  及  $\text{Se}$ ，但不与  $\text{Te}$  反应。试将周期表中第 VIA 类的氢化物： $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{H}_2\text{Se}$  及  $\text{H}_2\text{Te}$ ，以其失去电子生成单质  $\text{O}_2$ ， $\text{S}_8$ ， $\text{Se}_8$ ， $\text{Te}_8$  的能力大小依次排列。

29. 为什么  $\text{SOCl}_2$  既是 Lewis 酸又是 Lewis 碱？

30. 画出下列各阴离子的结构式： $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ， $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ， $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

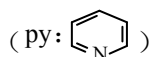
31. 为什么氧的单质分子是  $\text{O}_2$ ，而硫的单质分子是  $\text{S}_8$ ？

32. 下述反应在  $25^\circ\text{C}$  时的  $\Delta H^\ominus$  为  $284.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ： $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$ ，并已知其平衡常数为  $10^{-54}$ 。

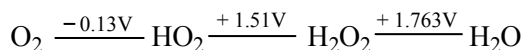
试计算该反应的  $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $\Delta_f S_m^\ominus$ 。

33. 在  $(\text{Cl}_5\text{Ru})_2\text{O}$  中， $\angle\text{RuORu} = 180^\circ$ ，画出该分子的结构式，给出  $\text{Ru}$ 、 $\text{O}$  原子的杂化类型，并用价键理论解释之。

34. 为什么  $\text{SOCl}_2$  既可以作 Lewis 酸，又可以作 Lewis 碱？在  $\text{SeOCl}_2\text{Py}_2$  中  $\text{Se}$  原子采取什么杂化类型，说明  $\text{Se}$  与每个配位原子的成键类型，并画出该分子所有可能的几何构型。



35. 已知酸性条件下，Latimer 图为



试计算超氧化氢歧化为  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\Delta_f G_m^\ominus$  值，并将所得结果与  $\text{H}_2\text{O}_2$  歧化成  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\Delta_f G_m^\ominus$  作比较。

## 第十三章 氮族元素

1. 试写出硝酸或硝酸盐被还原为六种不同产物的化学方程式。
2. 写出下列各种硝酸盐的热分解化学方程式：  
(1)  $\text{NaNO}_3$  (2)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (3)  $\text{LiNO}_3$  (4)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (5)  $\text{AgNO}_3$
3. 试写出下列各物质的热分解方程式：  
(1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2)  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (3)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (4)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
(5)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (6)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (7)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (8)  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$
4. 指出下列各分子或离子中氮的氧化数： $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{HN}_3$
5. 为什么硝酸能用于从  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  制备  $\text{CO}_2$  而不能用于从  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  制备  $\text{SO}_2$ ? 写出相应的反应方程式。
6. 什么叫同素异形体? 磷有几种主要的同素异形体? 它们的性质主要区别表现在哪些方面?
7. 计算下列各分子中磷的氧化数:  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PH}_4\text{I}$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{PCl}_3$
8. 写出  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  的热分解方程式。
9. 试从  $\text{HO}-\text{P}-\text{OH}$  的缩水过程表明焦磷酸, 偏磷酸, 链状三磷酸, 环状三偏磷酸的结构式。
10. 已知  $\text{H}_3\text{PO}_2$  是一元酸, 你能推断出此酸的结构式吗?
11. 为什么  $\text{NCl}_3$  不稳定, 易爆炸, 而  $\text{PCl}_3$  则不然? 写出它们与水反应的化学方程式。
12. 估计下列各酸的  $pK_1$  值:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HBrO}_4$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{HNO}_3$
13. 试写出下列各物质的反应方程式  
(1)  $\text{Mg} + \text{N}_2 \longrightarrow$   
(2)  $\text{NH}_3 + \text{CuO} \longrightarrow$   
(3)  $\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{光或热}}$   
(4)  $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$   
(5)  $\text{NaBiO}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$   
(6)  $\text{AsH}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$   
(7)  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{浓}) \longrightarrow$   
(8)  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KI} + \text{HCl} \longrightarrow$
14. 为什么用浓硝酸处理固体 As、Sb 和 Bi 只能分别生成  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  溶液、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  白色沉淀和  $\text{Bi}^{3+}$  离子溶液?
15. 试说明为何无  $\text{NX}_5$  和  $\text{BiI}_5$  存在。
16. 试解释砷分族的硫化物皆有色且难溶于水的原因。



17. 为什么  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  黄色沉淀既能溶于醋酸又能溶于浓氨水?
18. 下面的排列顺序是碱性减少的顺序:  $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$ , 根据分子结构来解释此顺序。
19. 试解释: 为什么有  $\text{SF}_6$  化合物, 而  $\text{OF}_6$  不存在; 为什么有  $\text{PCl}_5$  化合物而  $\text{NCl}_5$  不存在?
20. 试解释: (1)  $\text{N}_2$  比  $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  稳定 (2) 红磷比白磷不活泼 (3) Bi 的熔点特别低  
(4) 氮的最高共价为 4, 磷的最高共价为 6
21. 在由砷酸盐在酸性介质中与  $\text{H}_2\text{S}$  反应制备硫化砷(III)时, 为什么说  $\Gamma^-$  可以作为催化剂? 用相应的反应方程式说明。
22. 试比较  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  的水解产物并从中找出规律性。
23. 试解释为何  $\text{N}_2$  比  $\text{N}_2^+$  有较大的离解能, 而  $\text{O}_2$  比  $\text{O}_2^+$  的离解能低。
24. 有一白色固体, 溶于水, 显弱酸性, 加碱中和, 再加入  $\text{I}_2$ , 则颜色消失, 酸化后又有  $\text{I}_2$  的棕黄色出现, 试判断固体为何物, 并写出反应方程式。
25. 如何鉴别某无色晶体是否为  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$  或  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ?
26. 某溶液中可能有  $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ , 如何鉴别?
27. 如何区别下列各组物质:
- (1) 硝酸盐溶液及亚硝酸盐溶液
  - (2) 磷酸溶液及亚磷酸溶液
  - (3) 固体氯化铵和硝酸铵
28. 如何将含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4$  和  $\text{Bi}^{3+}$  离子的混合溶液, 彼此分离成含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4$  和  $\text{Bi}^{3+}$  离子的三个溶液?
29. 联氨的标准生成热为  $+50.88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 试计算联氨的燃烧热。
- $$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
30. 活泼金属能使  $\text{NO}_3^-$  还原到  $\text{NH}_3$ 。现有  $25\text{cm}^3$ 、含有  $\text{NO}_3^-$  离子的溶液与活泼金属反应, 放出的氨气通入  $50.00\text{cm}^3$ 、 $0.1500\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  盐酸溶液中, 过量的  $\text{HCl}$  需要  $32.10\text{cm}^3$ 、 $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaOH}$  完全中和, 问此原始溶液中,  $\text{NO}_3^-$  离子的浓度为多少?
31. 在酸性条件下, 联氨( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ )被  $\text{IO}_3^-$  氧化成  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$  成为  $\Gamma^-$  (注意: 联氨是一种弱碱, 在酸性溶液中主要以  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  离子存在)(1)写出此离子反应方程式(2)假设  $10.00\text{cm}^3$  的联氨溶液, 氧化后可以得到  $30.7\text{cm}^3$  的  $\text{N}_2$  (在标准状况下), 问联氨的摩尔浓度是多少? 在此氧化反应中需要的  $\text{KIO}_3$  的最小量为多少克?
32. 写出下面的离子反应方程式:
- (1) 在酸性的亚硝酸溶液中, 分别用  $\text{Br}_2$ 、 $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  氧化亚硝酸。
  - (2) 硝酸根离子被  $\Gamma^-$  离子还原到  $\text{NO}$ , 而  $\Gamma^-$  离子变成了  $\text{I}_3^-$ ; 被  $\text{HSO}_3^-$  还原到  $\text{NH}_3$ 。
  - (3) 亚硝酸与氨水反应得到  $\text{N}_2$ 。
  - (4) 用附表的数据计算  $\text{Br}_2(\text{液})$  与  $\text{HNO}_2$  反应的平衡常数。

33. 硝酸钠和亚硝酸钠的混合物，溶于水，配成  $250\text{cm}^3$  的溶液。用  $25.00\text{cm}^3$  含  $\text{KMnO}_4$   $3.16\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  的溶液滴定  $31.35\text{cm}^3$  的上述溶液，恰好使此高锰酸钾溶液退色。另取  $25\text{cm}^3$  原始溶液加入过量的 Devarde 合金和氢氧化钾蒸馏，把馏出物收集在  $50.00\text{cm}^3$ 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸溶液中，需  $32.50\text{cm}^3$ 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液中和过量的硫酸，计算原始溶液中硝酸钠和亚硝酸钠的重量(Devarde 合金含：45%Al、5%Zn、50%Cu)

34. 已知在酸性条件下：



试根据标准电极电势判断  $\text{HNO}_2$  能否与  $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{SO}_3^{2-}$ ， $\text{MnO}_4^-$  发生氧化还原反应，若能反应，写出离子反应方程式，并指出  $\text{HNO}_2$  是氧化剂还是还原剂？

35. 计算工业上用氨氧化法制硝酸时，在  $700^\circ\text{C}$ 、 $0.99\text{atm}$  下，每消耗  $1\text{m}^3$  氨气，理论上可以制得多少千克 70% 硝酸？

36.  $1\text{atm}$ ， $25^\circ\text{C}$  时， $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  反应达到平衡，有 3% 氨气分解，求此反应的平衡常数  $K_c$  及  $K_p$ 。

37. 为了测定铵态氮肥中的含氮量，称取固体样品  $0.2471\text{g}$ ，加足量  $\text{NaOH}$  溶液，并进行蒸馏，用  $50.00\text{cm}^3$ 、 $0.105\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的盐酸吸收，再用  $0.1022\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液滴定。“吸收液”中剩余的  $\text{HCl}$ ，消耗了  $11.69\text{cm}^3$   $\text{NaOH}$  溶液，计算肥料中氮的百分含量。

38. 取  $1.55\text{g}$  红磷与充足的空气反应，可生成  $\text{P}_2\text{O}_5$  多少克？将生成的  $\text{P}_2\text{O}_5$  溶于  $250\text{cm}^3$  热水中(设体积不变)所得溶液的摩尔浓度是多少？溶液中的  $[\text{H}^+]$ =? 可置换的  $\text{H}^+$  离子物质的量浓度是多少？( $K_1=7.52 \times 10^{-3}$ )

39. 试求： $25^\circ\text{C}$  时下面反应的平衡常数： $3\text{HNO}_2(\text{aq}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

40. 用  $1\text{g}$  硫完全溶于过量的液态氨中得到一种气体和一种仅含氮、硫两种元素的化合物，此气体能使醋酸铅试纸变黑色。收集反应中生成的气体，体积为  $418\text{cm}^3$ (在标准状态)推断出此固体的经验式，并写出此反应的方程式。

41. 已知在  $\text{OH}^-$  溶液中， $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$ ， $\varphi^\circ = -0.71\text{V}$ ， $\text{I}_2 + \text{e} = 2\text{I}^-$ ， $\varphi^\circ = +0.535\text{V}$ ，求反应： $\text{AsO}_2^- + \text{I}_2 + 4\text{OH}^- = \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O}$  的  $K$  值。

42. 一般说来，连续的各级电离常数之间相差  $10^4$  或  $10^5$  因子，但是当各个质子来源于分子键上各个不同的部位，这个规则就被打破了。例如聚酸  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  是一个四元酸，离解常数分别为  $K_1=1.4 \times 10^{-1}$ 、 $K_2=1.11 \times 10^{-3}$ 、 $K_3=2.9 \times 10^{-7}$ 、 $K_4=3.6 \times 10^{-9}$ 。已知有  $0.250\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，试计算平衡时  $\text{H}_3\text{O}^+$ ， $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ， $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ ， $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ， $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  和  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  等离子浓度。

43. 化合物 A 是一种无色液体，在其水溶液中加入  $\text{HNO}_3$  和  $\text{AgNO}_3$  时，生成白色沉淀 B，B 能溶解于氨水而得到一溶液 C，C 中加入  $\text{HNO}_3$  时 B 重新沉淀出来。将 A 的水溶液以硫化氢饱和，得黄色沉淀 D，D 不溶于稀  $\text{HNO}_3$ ，但能溶于  $\text{KOH}$  和  $\text{KHS}$  的混合溶液中，得到溶液 E。酸化 E 时 D 又重新沉淀出来。D 又能溶解于  $\text{KOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的水溶液中，得溶液 F。F

用  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的混合溶液处理时得白色沉淀 G, G 溶于醋酸, 所得溶液以  $\text{AgNO}_3$  溶液处理时, 得红棕色沉淀 H。试鉴别各字母所表示的物质, 并用化学方程式说明各反应过程。

44. 试解释:  $\text{NO}_2$  容易形成二聚物,  $\text{ClO}_2$  和  $\text{NO}$  则不能形成二聚物。

45. 试解释:  $\text{NF}_3$  比较稳定, 约在  $250^\circ\text{C}$  时才能发生化学反应, 而  $\text{NCl}_3$  却是极其危险的易爆炸的油状物。

46.  $\text{N}_2\text{H}_4$  是几元碱? 比较  $\text{N}_2\text{H}_4$  和  $\text{NH}_3$  的碱性、还原性及热稳定性大小?

47.  $25^\circ\text{C}$  时水溶液中胍与强酸反应结合一个质子的平衡常数为  $3.0 \times 10^8$ , 求  $\text{N}_2\text{H}_4$  的碱式电离常数  $K_b$  及其共轭酸的酸式电离常数  $K_a$ 。

48.  $\text{PCl}_5$  在加压下于  $148^\circ\text{C}$  液化, 形成一种能导电的熔体, 测得 P—Cl 的键长为 198pm 和 206pm 两种,  $\text{PBr}_5$  的熔体也能导电, 测得 P—Br 只有一种键长

(1) 试解释  $\text{PCl}_5(\text{l})$  和  $\text{PBr}_5(\text{l})$  为什么会导电?

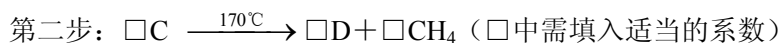
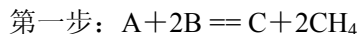
(2) 试解释  $\text{PCl}_5(\text{l})$  为什么会存在两种键长, 而  $\text{PBr}_5(\text{l})$  为什么只存在一种键长?

(3) 画出所有分子、离子的几何构型。

49.  $\text{HN}_3$  有哪些可能的共振结构? 标明每个共振结构中所有原子的形式电荷。讨论  $\text{HN}_3$  分子中三个氮原子的杂化方式并比较它们之间的 N—N 键的键长的长短。

50. 在常温下把  $\text{NO}$  气体缩到 100 个大气压, 在一个体积固定的容器里加热到  $50^\circ\text{C}$ , 发现气体的压强迅速下降。已知其中一种产物为  $\text{N}_2\text{O}$ , 写出反应的化学方程式, 并解释为什么最后的气体总压略小于原压的  $2/3$ ?

51. 近期报导了用三甲基铝  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{A})$  和 2, 6-二异丙基苯胺(B)为原料, 通过两步反应, 得到一种具有与苯相似结构的环铝氮烷的衍生物(D):



请回答下列问题:

(1) 分别写出两步反应的配平的化学方程式

(2) 写出 D 的结构式

(3) 设在第一步反应中, A 与过量的 B 完全反应, 产物中的甲烷又全部挥发, 对反应的混合物进行元素分析, 得到其质量分数如下:

C(碳): 73.71%                  N(氮): 6.34%

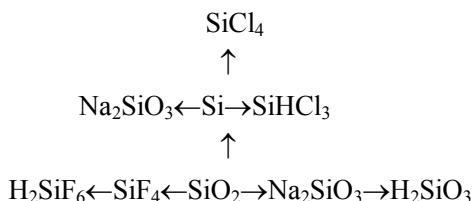
试求混合物中 B 和 C 的质量分数?

52. 金属铋溶解在熔融的  $\text{BiCl}_3$  中, 得到一个组成为  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  的黑色固体, 其结合方式为  $(\text{Bi}_9)_x(\text{BiCl}_5)_y(\text{Bi}_2\text{Cl}_8)_z$ 。试确定 x、y、z 和 a、b、c 的值并画出各单元的结构式。

53. 在  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  中两种 P—O 键的键长之差为  $0.23\text{\AA}$ , 而在  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  中 P—S 键的相应差别为  $0.13\text{\AA}$ , 试说明之。

## 第十四章 碳族元素

1. 根据金刚石、石墨的结构特点，说明它们的主要性质。
2. 一氧化碳与氮气的结构相似，二氧化碳与氧化二氮的结构相似，试举例说明各对物质的物理和化学性质相似的地方，并举出两个例子说明各对物质化学性质的不同，解释为什么会有这种差别？
3. 下列为硅的化合物相互关联图以写出有关反应，并指出反应条件：



4. 在常温条件下，为什么  $\text{CO}_2$  为气体而  $\text{SiO}_2$  却是固体？
5. 试解释：为什么  $\text{SiF}_4$  能与  $\text{F}^-$  离子反应生成  $\text{SiF}_6^{2-}$  而  $\text{CF}_4$  不能与  $\text{F}^-$  离子反应呢？
6. 碳化硅  $\text{SiC}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是重要的工业用磨砂，试问什么样的结构特性使它们有这些用途？
7. 试解释：为什么  $\text{CH}_4$  和  $\text{CCl}_4$  不发生水解？而  $\text{SiH}_4$  和  $\text{SiCl}_4$  会强烈地水解？
8. 二氧化硅和水的反应是吸热反应，但为什么硅胶能作干燥剂？
9. 为什么不能把  $\text{SnCl}_4$  归类成盐？
10. 试解释为何锡与铅的+2 氧化态要比碳和硅的更稳定。并解释为何铅的+2 氧化态要比锡的+2 氧化态更稳定。
11. 下列各物质的化学组成如何？在铅丹中铅的氧化数如何？

(1) 密陀僧      (2) 铅丹      (3) 铅糖

12. 白色粉末可能含有  $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{PbSO}_4$ 。粉末用水处理得一悬浊液 A 及不溶固体 B。浊液 A 加少量  $\text{HCl}$  即澄清，它可使碘的淀粉溶液褪色，固体 B 不溶于酸，能溶于碱或饱和的  $\text{NaAc}$  热溶液中，得一无色溶液，此溶液中加入  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液，得一黑色沉淀，问上述物质哪些存在？哪些不存在？哪些可能存在？说明理由，并写出有关的化学反应方程式。

13. 有一白色固体 A，不溶于水，但受热会激烈分解，生成固态物质 B 和气体 C。固体 B 不溶于水和盐酸，但溶于稀硝酸，生成溶液 D 和无色气体 E，E 在空气中变成棕色，向溶液 D 中加入盐酸，生成白色沉淀 F，F 易溶于热水。气体 C 是一种中性气体，当与镁条反应时，镁条变成白色固体 G，G 与水反应生成白色沉淀 H 和无色的碱性气体 J，热的 F 溶液和  $\text{H}_2\text{S}$  反应，生成黑色沉淀 K 和滤液 L，黑色固体 K 能溶于 60% 的硝酸中，生成气体 E，淡黄色固体 M 和溶液 D，试判断 A→M 为何物质，写出相应的化学方程式。

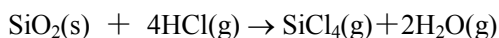
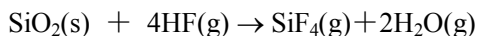
14. 某金属 M 和  $\text{Cl}_2$  加热反应，生成液态化合物 A，当过量的金属 M 与 A 反应时能得到固体 B，而溶液 B 在盐酸中能把  $\text{HgI}_2$  盐还原成  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ，然后再还原成  $\text{Hg}$ ；它也能把硝基苯还原成苯胺，也能把  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ ，化合物 A 和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  反应得到产物 C，C 只含有碳、氢和金属 M 本身三种元素，如果 A 和 C 一起加热，得到一种新化合物 D，D 能水解生成  $\text{HCl}$  和一个聚合物。若向溶液 B 中通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，能得到黄色沉淀，此沉淀能被多硫化铵溶液溶解，得到一种化合物 F，试判断金属 M 和 A→F 为何物质，写出相应的化学方程。

15. 某种物质 X，溶于热的浓盐酸溶液，再用 NaOH 溶液处理，可以得到一种白色沉淀。此沉淀可以溶解于过量的具有强还原性的溶液中。把 X 和硫一起加热，得到一棕色粉末 Y，Y 能溶于热的浓盐酸溶液。Y 能溶于热的黄色硫化铵溶液中，再加盐酸，生成黄色沉淀。X 与空气加强热，产生一种白色粉末 Z，Z 能溶于浓硫酸中，当 Z 和 NaOH（固）共熔时，再用热水处理，得到白色晶体。指出 X、Y、Z 为何物质，并写出相应的反应方程式。

16. 试鉴别： $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ， $\text{MgSO}_4$ ， $\text{SnCl}_2$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶液。

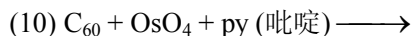
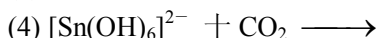
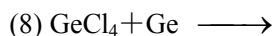
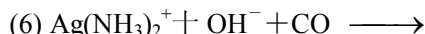
17. 试鉴别： $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{NaNO}_3$ ， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{KNO}_3$ ， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{AgNO}_3$ ， $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  十种药品。

18. 试计算下列反应的焓变化。



并解释为何氢氟酸能腐蚀玻璃，而盐酸就不能。

19. 完成并配平下列化学反应方程式。



20. 某 14mg 黑色固体 A，与浓 NaOH 共热时产生在体积为 22.4cm<sup>3</sup> 的无色气体 B（标准状况下）。A 燃烧的产物为白色固体 C，C 与氢氟酸作用时，能产生一无色气体 D。D 通入水中生成白色沉淀 E 及溶液 F。E 用适量的 NaOH 溶液处理可得溶液 G。G 中加 NH<sub>4</sub>Cl 溶液则 E 重新沉淀。加过量的 NaCl 于溶液 F 中时，得一无色晶体 H。试鉴别各字母所代表的物质，并用化学反应方程式表示各过程。

21. 有一块合金与适当的浓 HNO<sub>3</sub> 共煮至反应终止。将不溶解的白色沉淀和溶液过滤、分离后，试验它们的性质时发现：此白色沉淀不溶于一般酸和碱，只溶于熔融的苛性碱和热的浓盐酸中，当将滤液调至弱酸性，并加入 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液时，则有黄色沉淀生成。问此合金由哪两种金属组成，并用化学反应方程式表示各性质试验。

22. 试解释：HCN 在水溶液中是弱酸，而液态的 HCN 却是强酸。

23. 试解释下列各双原子分子中单键键能的大小次序为什么会存在明显的不同？



24. 下列各对离子能否共存于溶液中：



25. 一氧化碳和氮气是等电子体，画出它们的分子轨道图。并解释它们在化学性质上存在的主要差别。

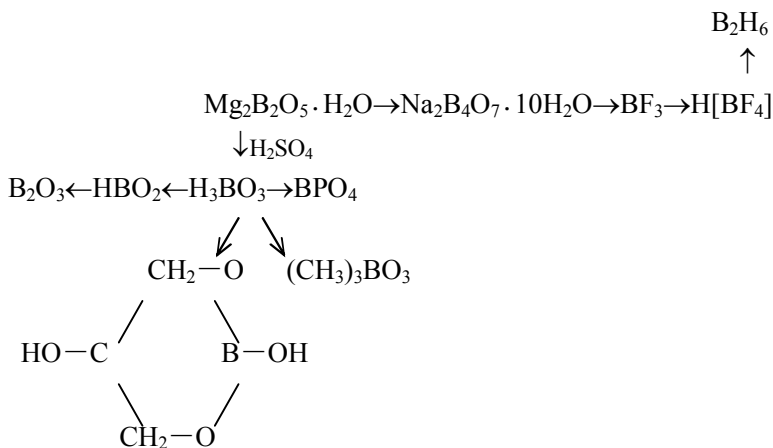
26. 画出分子式为 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> 的包含等价氢原子的所有三种可能构型异构体的结构图。指明并论证哪两个预期是不稳定的。用价键理论讨论稳定的 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> 异构体及其较低同系物 C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> 结构和键合情况。

27. 用价键理论讨论 (1) C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>（线型） (2) C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>（环状）的结构和键合情况。



## 第十五章 硼族元素

1. 下列为有关硼酸的一些反应的图解，试写出其反应方程式，并指出反应条件。



2. 试解释下列各术语：
- (1) 缺电子化合物                      (2) 三中心键
3.  $\text{B}_2\text{H}_6$  的结构怎样？此分子中呈现出什么类型的键？
4. 为什么 BN 和 BP 都能形成石墨型的结构？
5. 硼酸晶体为什么呈鳞片状？晶体中硼酸分子是怎样结合在一起的？
6. 硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  有没有象磷酸那样的碱式盐？为什么？
7. 用盐酸可以溶解难溶的碳酸盐（如碳酸钙），但如用醋酸 ( $K=1.8 \times 10^{-5}$ ) 或硼酸 ( $K=7.8 \times 10^{-10}$ ) 能溶解碳酸钙吗？为什么？
8. 在焊接金属时，使用硼砂的原理是什么？用反应方程式表示硼砂和下列各氧化物共熔时所发生的化学反应： $\text{CaO}$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{NiO}$ 。
9. 为什么不能用  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加热脱水制备无水的  $\text{AlCl}_3$ ？
10. 铝与硫混合，当加热时会剧烈的反应，生成硫化铝，但是此硫化铝不能从混有铝离子和硫离子的溶液中得到，如何解释？写出硫化铝与水的化学反应方程式。
11. 按金属的电极电位，铝的还原性远大于氢，但它不能将水中的  $\text{H}^+$  还原为  $\text{H}_2$ ，可是在氢离子浓度比水小得多的碱性溶液中，铝反而可以容易地取代出氢气来，为什么？
12. 已知  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ， $\text{MnO}_2(\text{s})$  和  $\text{MgO}(\text{s})$  的标准生成焓分别为：  
 $-1672$ ， $-823.5$ ， $-518.3$ ， $-601.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (1) 试求生成 1mol 铁，铝热剂反应的热效应？
- (2) 若用  $\text{MnO}_2$  来代替  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，要得到 1mol Mn 反应的热效应如何？
- (3) 如果用  $\text{MgO}$  来代替  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，此反应是放热还是吸热，Al 能否把  $\text{MgO}$  还原到  $\text{Mg}$ ？
13. 铟能显示 +1 和 +3 价态，但没有 +2 价态，但是它的氯化物中有一种分子式为  $\text{InCl}_2$ ，如何解释？
14. 为什么不能制得  $\text{TlI}_3$  和  $\text{Tl}_2\text{S}_3$ ？
15. 虽然  $\text{TlI}$  与  $\text{KI}$  是同晶型的，但为什么  $\text{TlI}$  不溶于水？

16. 铊的化学性质，在某些方面相似于铝，在一些方面相似于 IA 金属，试用化学事实来说明上述叙述。

17. 今有  $K_2SO_4$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $SbCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$  和  $Bi(NO_3)_3$  等六瓶溶液，如何用最方便的化学方法来区别它们？写出现象及有关离子方程式。

18. 一单质 A 难溶于浓硝酸，与 NaOH 溶液作用放出气体 B，得到溶液 C，C 用盐酸酸化后得到白色沉淀 D，D 溶于过量的盐酸，若将 A 与盐酸反应也能放出气体 B，同时生成溶液 E，用 NaOH 将 E 小心碱化，也能得到沉淀 D，D 溶于过量的 NaOH，如果在 E 中加入  $Na_2CO_3$  或  $(NH_4)_2S$  也能得到沉淀 D，问 A→E 各是何物？写出有关反应式。

19. 已知气态化合物  $(HNBCl)_3$ （环状）的  $\Delta H_f^\circ = -1012 kJ \cdot mol^{-1}$ ，气态单原子的 B、Cl、N 和 H 的标准生成焓分别为  $590 kJ \cdot mol^{-1}$ ， $122 kJ \cdot mol^{-1}$ ， $472 kJ \cdot mol^{-1}$  和  $218 kJ \cdot mol^{-1}$ ， $E_{(B-Cl)} = 456 kJ \cdot mol^{-1}$ ， $E_{(N-H)} = 390 kJ \cdot mol^{-1}$ ，试计算此化合物中  $E_{(B-N)}$  值。

20. 分离下列各组离子并恢复到原来离子状态：



21. 计算：

(1)  $Al^{3+}$  完全沉淀为  $Al(OH)_3$  时，溶液的 pH 值；

(2) 10mmol  $Al(OH)_3$  为  $20 cm^3$  NaOH 溶液完全溶解时，溶液的最低 pH 值和所用 NaOH 溶液的最低浓度为多少？（不考虑偏铝酸根水解）

22. 写出下列各反应的化学方程式：

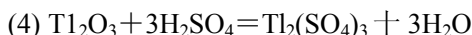
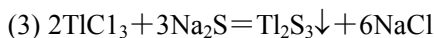
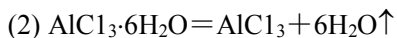
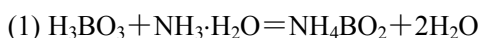
(1) 固体  $Na_2CO_3$  和  $Al_2O_3$  一起熔烧，然后放入水中；

(2)  $NaAlO_2$  溶液中加入  $NH_4Cl$  溶液；

(3)  $BF_3$  通入  $Na_2CO_3$  溶液；

(4) 向硼砂溶液中加入浓硫酸。

23. 下列化学反应方程式均与事实不符，请说明原因并改正：



24. 试写出  $B_2Cl_4$  和  $B_4Cl_4$  的结构式

25. 试写出下列各盐中阴离子的结构式并指出阴离子的负电荷数与什么因素有关？



26. 给出三种硼氢化合物的溶沸点：

	$NaBH_4$	$Be(BH_4)_2$	$Al(BH_4)_3$
熔点 (°C)	505	123	-64.5
沸点 (°C)	—	在 1atm 下 91.3°C 升华	44.5

(1) 讨论存在于这些硼氢化合物中的键型

(2) 推测  $LiBH_4$  和  $Al(BH_4)_3$  的结构式





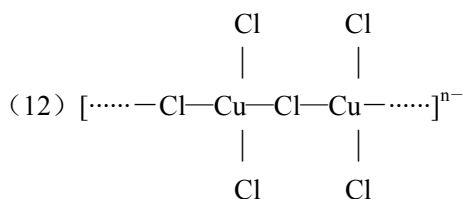
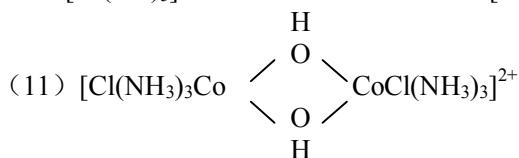
## 第十六章 配合物

1. 写出下列各配合物或配离子的化学式：

- (1) 硫酸四氨合铜 (II)
- (2) 氯化二氯·一水·三氨合钴 (III)
- (3) 六氯合铂 (IV) 酸钾
- (4) 四硫氰·二氨合铬 (III) 酸铵
- (5) 二氰合银 (I) 酸根离子
- (6) 二羟基·四水合铝 (III) 离子
- (7) 二氯·二(甲胺)合铜 (II)
- (8) 四氰合锰 (II) 酸六氨合铬 (III)
- (9) 三氯·(乙烯)合铂 (II) 酸钾
- (10) 氯化 $\mu$ -羟基· $\mu$ -氨基四氨合钴 (III) ·二(乙二胺)合钴 (III)

2. 命名下列各分子或离子：

- |  |  |
|--|--|
| (1) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$                   | (2) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$             |
| (3) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$                           | (4) $[\text{Pt}(\text{en})_3]^{2+}$                      |
| (5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]$ | (6) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$     |
| (7) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$          | (8) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ |
| (9) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$                       | (10) $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ |



3. 在下列各配离子中，哪些符合 EAN 规则，哪些不符合 EAN 规则？

- |   |   |
|---|---|
| (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$       | (2) $[\text{HgCl}_4]^{2-}$              |
| (3) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$               | (4) $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$        |
| (5) $\text{Mn}(\text{CO})_6$                      | (6) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ |
| (7) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}(\text{CO})_4$ | (8) $\text{Cr}(\text{CO})_5$            |

4. 用 EAN 规则预言下列各分子或离子所形成的分子式、离子式或者化学反应方程式：

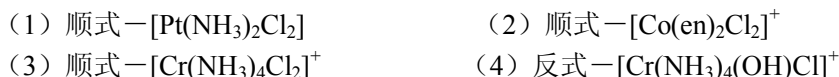
- (1)  $\text{Cd}^{2+}$  的氨配合物；
- (2)  $\text{Cr}^0$  与苯；
- (3)  $\text{Co}^{3+}$  与  $\text{CN}^-$ ；
- (4) Mn 与 CO、NO 形成配合物；
- (5)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  与 CO 反应生成铼的羰基配合物；
- (6) 1,3-丁二烯 +  $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow$

5. 写出下列各物种的几何异构体：

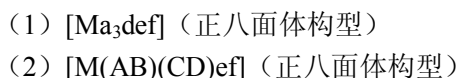
- |   |   |
|---|---|
| (1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}]$ (平面四方) | (2) $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}]$ (平面四方) |
|---|---|



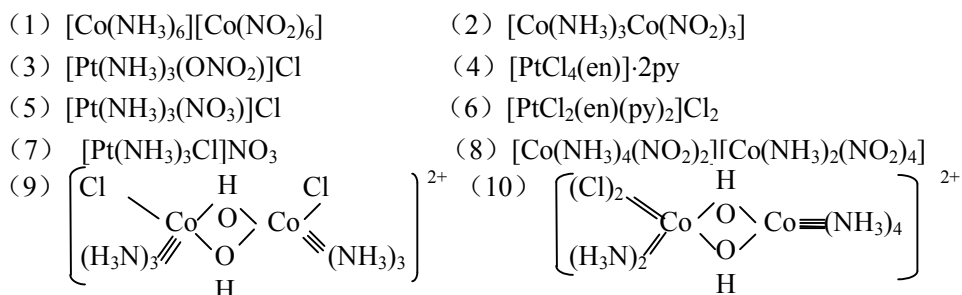
6. 试将下列配合物和配离子的结构式画出来:



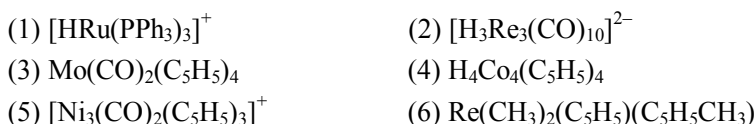
7. 利用直接图示法推出下列各配合物类型的所有几何异构体与旋光异构体。(a、d、e、f 为单齿配体中的配位原子, AB、CD 为双齿配体中的配位原子)



8. 指出下列配合物中, 哪些互为异构体, 并写出各类异构体的名称及其特点。



9. 用 EAN 规则画出下列各分子的结构式



10. 有两种化合物, 它们的分子式都为  $\text{CoBr}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5$ , 一种是红色化合物, 能溶于水, 把  $\text{AgNO}_3$  溶液加入此化合物溶液中, 得到黄色沉淀, 但加入  $\text{BaCl}_2$  溶液没有沉淀, 另一种是紫色化合物, 也能溶于水, 当把  $\text{BaCl}_2$  溶液加到此溶液中, 有白色沉淀, 而不与  $\text{AgNO}_3$  溶液反应, 试通过推理写出此两种化合物的结构式, 并命名。

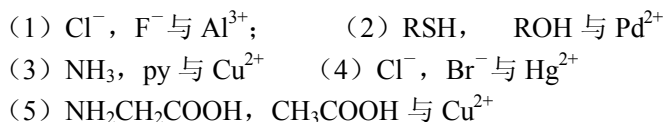
11. 画在正八面体场中, 下列各中心离子“高自旋”和“低自旋”时的电子排布:



12. 假设  $[\text{NiA}_4]^{2-}$  是平面四方,  $[\text{NiB}_4]^{2-}$  是四面体, 利用价键理论画出此配离子图形, 并说明每一种情况有多少不成对电子?

13.  $\text{Cr}^{3+}$  离子与配位体结合, 形成八面体配离子, 问 (1) 与强场配位体连接 (2) 与弱场配位体连接, 其中心原子各有多少不成对电子数?

14. 预言下列各配位体中, 哪一种能同相应的金属离子生成更稳定的配离子?



15. 比较下列各组离子在形成配合物时, 哪个不易离解, 并说明理由。



16. 在草酸钙悬浊液中加入 EDTA, 为什么能使悬浊液溶解?

17. 为什么  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  的空间结构为四面体。而  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  的空间结构则为正方形?

18. 试说明为什么 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $p\beta$ 为 7.2, 而 $[\text{Ag}(\text{en})]^+$ 的 $p\beta$ 只有 6.0。  
 19. 为什么 $[\text{Co}(\text{SCN})_6]^{4-}$ 的稳定常数比 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 小, 而在酸性溶液中 $[\text{Co}(\text{SCN})_6]^{4-}$ 可以存在,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 不能存在?  
 20. 根据价键理论, 将下列表内的空格填满

配离子	内轨或外轨	杂化成分	空间结构
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	外轨	$\text{dsp}^2$	四面体
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$			
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$			
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	外轨		
$\text{FeF}_6^{3-}$			
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	外轨		
$\text{AuCl}_4^-$	内轨	$\text{d}^2\text{sp}^3$	平面四方
$\text{PtCl}_4^{2-}$			
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$			
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$			
			八面体

21. 已知 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ 之磁矩为 2.8B.M.,  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ 之磁矩为 5.9B.M., 问此两种离子的几何形状如何?

22. 在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 中, 哪一种物质是顺磁性的? 哪一种物质是反磁性的? 为什么? (用晶体场理论解释)

23. 试说明: 在室温下  $\text{Mn}^{2+}$ 的八面体配合物磁矩既可以为 5.9B.M., 也可以为 1.7B.M.

24. 已知某金属离子的正八面体配合物之磁矩为 4.90B.M.; 同一金属离子, 在同一氧化态的另一配合物之磁矩为零。问中心金属离子可能是下列中的哪一种?

$\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$

若一金属离子配合物之磁矩为 4.90 与 2.82B.M. 问该金属中心离子可能为哪一种?

25. 已知一离子  $\text{M}(\text{II})$ 形成下列配离子:  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{MBr}_6]^-$ 与 $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ , 这些配离子的颜色, 不按次序, 分别为绿、红、与兰。试决定各配离子应有的颜色, 并解释。

26. 已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 $\Delta=22900\text{cm}^{-1}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 $\Delta=17400\text{cm}^{-1}$ , 试预测 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 与 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 之颜色。

27. 试预言下列的水合离子中哪些是无色的, 并解释。

$\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,

28. 已知对于八面体配合物有下列两种可能性条件:

(1)  $\Delta > P$ , (2)  $\Delta < P$ ,  $\Delta$ 为晶体场分裂能,  $P$ 为电子成对能。试预测下列各形式之离子的自旋状态: (a) $\text{d}^8$ , (b) $\text{d}^4$ , (c) $\text{d}^6$

29. 已知 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 吸收光的波长为 490nm, 试求其分裂能 $\Delta$  (以  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  表示)。

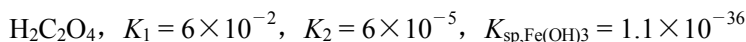
30. 已知  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 与  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (草酸) 反应可能有如下两种机理:

(1) 酸-碱机理:  $2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

(2) 配合物形成的机理:  $2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$

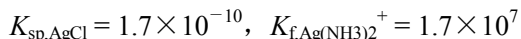
试通过计算各个反应式的平衡常数来说明按哪种机理进行可能性更大?

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ,  $K_d = 1 \times 10^{-20}$



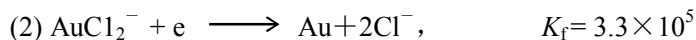
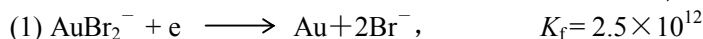
31. 已知  $\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , 为了使  $0.10\text{mol Zn(OH)}_2$  溶解, 必须加多少 mol 固态 NaOH 到  $1\text{dm}^3$  水中。  $K_{\text{sp,Zn(OH)}_2} = 4.5 \times 10^{-17}$ ,  $K_{\text{d,Zn(OH)}_4^{2-}} = 3.6 \times 10^{-16}$ 。

32. 试求  $25\text{dm}^3$ 、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3$  水溶液中  $\text{AgCl}$  的摩尔溶解度?

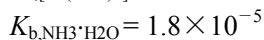
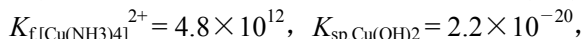


33. 一个铜电极浸在一个含有  $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_3$  和  $1.00\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$  的溶液中, 如果用氢标准电极作为正极, 测得它和铜电极之间的电势差为  $0.03\text{V}$ , 用这种方法求得该配离子稳定常数值是多少? ( $E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337\text{V}$ )

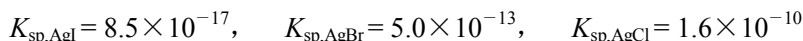
34. 已知  $\text{Au}^+ + \text{e} = \text{Au}$ ,  $E^\ominus = 1.68\text{V}$ , 试计算下列电对的  $\varphi^\ominus$ :



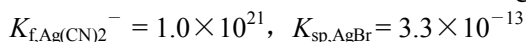
35. 有一溶液含有  $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  自由的  $\text{NH}_3$ ,  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $0.15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$  的溶液, 问在这个溶液中能否有  $\text{Cu(OH)}_2$  沉淀生成?



36. 在含有  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Ag(CN)}_2^-$  和  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{CN}^-$  的溶液中, 若分别加入与它们等体积的  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$  溶液, 问哪种卤化物可以形成沉淀?

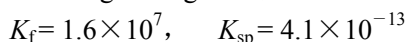


37. 浓度为多少的  $2\text{cm}^3$  的  $\text{KCN}$  可溶解  $18.8\text{mg}$  的  $\text{AgBr}$  而形成  $\text{Ag(CN)}_2^-$  的溶液。

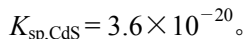


38. 如果把  $0.020\text{gKI(s)}$  加到  $0.400\text{dm}^3$ 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{PbCl}_2$  和  $1.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}^-$  组成的溶液中, 是否有  $\text{PbI}_2$  的沉淀?  $K_{\text{sp,PbI}_2} = 1.4 \times 10^{-8}$ ,  $K_{\text{f,PbCl}_3^-} = 2.4 \times 10^1$

39. 固体  $\text{AgBr}$   $0.1\text{g}$  能否完全溶解于  $100\text{cm}^3$ 、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3$  水中?



40. 某溶液中  $[\text{Cd}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{HCl}] = 0.90\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 用  $\text{H}_2\text{S}$  饱和此溶液, 本应使  $\text{CdS}$  完全沉淀。但由于  $\text{CdCl}_4^{2-}$  离子的生成, 要使  $\text{CdS}$  刚开始沉淀, 求  $\text{CdCl}_4^{2-}$  的  $K_{\text{f}}$ 。



41. 已知  $\text{Co(CN)}_5^{3-}$  的  $\text{p}\beta = 64$ ,  $\text{Co(CN)}_6^{4-}$  的  $\text{p}\beta = 19$ , 计算  $\varphi^\ominus_{\text{Co(CN)}_6^{3-}/\text{Co(CN)}_6^{4-}}$  之值。(  $\text{p}\beta$  为配合物不稳定常数的负对数)

42. 已知:  $\text{FeY}^-$  的  $\text{p}\beta = 25.1$ ,  $\text{FeY}^{2-}$  的  $\text{p}\beta = 14.3$ , 计算  $\varphi^\ominus_{\text{FeY}^-/\text{FeY}^{2-}}$  之值 (  $\text{p}\beta$  为配合物不稳定常数的负对数)

43. 计算  $\varphi^\ominus_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}$  之值, 并根据此数据判断赤血盐能否氧化  $\text{KI}$ ?

44. 在  $1\text{dm}^3$  含有  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}[\text{Ag(NO}_2)_2]^-$  的溶液中加入  $0.2\text{mol}$  的  $\text{KCN}$  晶体, 求溶液中四种离子的浓度。  $K_{\text{f,Ag(NO}_2)_2^-} = 7 \times 10^2$ ,  $K_{\text{f,Ag(CN)}_2^-} = 1 \times 10^{21}$ 。

45. 一种溶液中含有  $0.200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_3$ ,  $0.200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaCN}$  和  $0.0200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{AgNO}_3$ , 试求达到平衡时,  $\text{NH}_3$  和  $\text{CN}^-$  的浓度比。

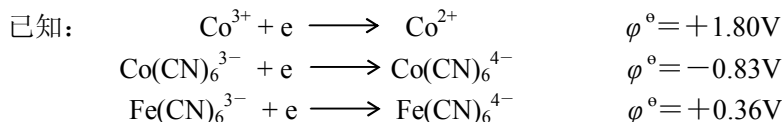
46. 已知  $\varphi^\ominus_{\text{Co}^{3+}(\text{aq})/\text{Co}^{2+}(\text{aq})} = +1.82\text{V}$ ,  $\text{Co(en)}_3^{3+}$  的  $\text{p}\beta = 49$ ,  $\text{Co(en)}_3^{2+}$  的  $\text{p}\beta = 14$ , 试计算

$\varphi^{\ominus}_{\text{Co(en)}_3^{3+}/\text{Co(en)}_3^{2+}}$  之值。

47. 加  $\text{Na}_2\text{S}$  固体到含有  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  和  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  分别为  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  两种溶液中, 使溶液中  $\text{S}^{2-}$  离子浓度为  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 问是否产生  $\text{NiS}$  和  $\text{CoS}$  沉淀。

$$K_{\text{sp},\text{CoS}} = 4 \times 10^{-21}, \quad K_{\text{sp},\text{NiS}} = 6.3 \times 10^{-21}$$

48. 把  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$  溶液和  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液等体积混合, 平衡时各配离子的浓度为多少?



49. 浓度为  $100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_4^{2-}$  溶液, 加入等体积的  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCN}$  溶液, 再加入足量的可溶性硫化物, 使混合溶液中  $\text{S}^{2-}$  离子浓度为  $1 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 通过计算说明有否  $\text{CdS}$  沉淀生成?  $K_{\text{sp},\text{CdS}} = 7 \times 10^{-25}$ ,  $K_{\text{f},\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = 1.3 \times 10^{17}$ 。

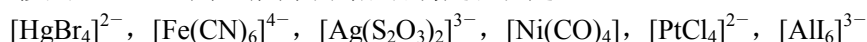
50. 有一样品重  $83.5\text{mg}$ , 它的组成为  $\text{CoCl}_3(\text{en})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。每摩尔重  $0.303\text{kg}$ , 把它溶于水, 通过氢型阳离子交换柱, 释放出来的氢离子需要  $11.0\text{cm}^3$ , 浓度为  $50.0\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{OH}^-$  完全中和, 写出此配合物的阳离子化学式和它可能的结构式。

51. 向含有  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  和  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  的溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$ , 使  $[\text{S}^{2-}]$  达到  $1 \times 10^{-15}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 问此时是否产生  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{CdS}$  的沉淀?

$$K_{\text{sp},\text{CdS}} = 3.6 \times 10^{-29}, \quad K_{\text{f},\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = 1.3 \times 10^{17}, \quad K_{\text{sp},\text{Cu}_2\text{S}} = 2 \times 10^{-47},$$

$$K_{\text{f},\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}} = 3.6 \times 10^{-29}$$

52. 按照 SHAB 法则, 推测下列配合物是否稳定?



53. 根据软硬酸碱规则, 判断下列各反应的进行方向:

- (1)  $\text{CsI} + \text{LiF} = \text{LiI} + \text{CsF}$
- (2)  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+ + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{BeF}_2 + \text{HgI}_2 = \text{HgF}_2 + \text{BeI}_2$
- (4)  $[\text{Cd}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-} + \text{CN}^- = \text{Co}(\text{CN})_6^{4-} + \text{H}_2\text{O}$
- (5)  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{HS}^- = \text{CdS} + \text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{H}_2\text{O}$

54. 根据软硬酸碱的规则, 预言  $\text{Pt}^{4+}$  是与“S”还是与“N”原子配位形成含配位基为  $\text{SCN}^-$  的配合物。

55. 根据软硬酸碱规则, 试比较下列各对物质的稳定性:

- (1)  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{OH}]^{4-}$  和  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{4-}$
- (2)  $[\text{AgCl}_2]^-$  和  $[\text{AgBr}_2]^-$
- (3)  $[\text{AgI}_2]^-$  和  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
- (4)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  和  $[\text{FeF}_6]^{4-}$

56. 试计算下列各高自旋离子在八面体场中的稳定化能:

- (1) 不考虑电子成对能
  - (2) 考虑电子成对能
- $\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Co}^{2+}$

57. 试解释:  $\text{AlF}_3$  不溶于液态  $\text{HF}$  中, 但在  $\text{NaF}$  存在时,  $\text{AlF}_3$  就能溶解在液态  $\text{HF}$  中; 当

BF<sub>3</sub> 通入该液体中, AlF<sub>3</sub> 就会沉淀出来。

58. 何谓反馈 π 键? 将乙烯和乙烷的混合气体通过 AgNO<sub>3</sub> 或 AgClO<sub>4</sub> 等银盐溶液, 可以得到分离。试解释之。

59. (1) 在配离子 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-n</sub>]<sup>2+</sup> 中, n 取何值时, 该配离子最稳定?

(2) 比起 [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(en)]<sup>2+</sup> 和 [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, Cu(en)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 显得特别不稳定, 为什么?

(3) [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 的两种几何异构体中, 哪一种是最主要的?

60. 根据软硬酸碱理论, 预言 SCN<sup>-</sup> 离子中哪一种配位原子与 Cr<sup>3+</sup> 和 Pt<sup>2+</sup> 离子配位?

61. 已知四羰基合镍(0)是抗磁性的, 试用价键理论指出这个化合物的结构。实验测定四羰基镍中的 Ni—C 键的键长要比由理论推测的值约短 20%, 请解释这一事实。

62. 试讨论为什么 PF<sub>3</sub> 或 SbCl<sub>3</sub> 可以从 Ni(CO)<sub>4</sub> 中取代一氧化碳, 而 NCl<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub> 或 SbCl<sub>5</sub> 却不能?

63. 为什么膦和肼比胺更能稳定低氧化态的过渡金属?

64. 在 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液中用空气氧化碳钴(II)可以得以具有光泽的红色一氯化物 A (NH<sub>3</sub>: Co: Cl 为 4: 1: 1)。将固体 A 在 0°C 时加入用 HCl 气体饱和的无水乙醇中, 不发生反应。温度升至室温, 有气体从该溶液中放出。将其振摇至不再有气体产生, 得到蓝灰色固体 B, B 是一种混合物。将 B 过滤, 用乙醇洗涤, 然后用少量冷水洗涤, 所得主要产物再经一系列的提纯, 获得紫色晶体 C (化学式: CoCl<sub>3</sub> · 4NH<sub>3</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O)。当 C 在浓盐酸中加热时, 可以分离出一种绿色化合物 D (化学式: CoCl<sub>3</sub> · 4NH<sub>3</sub> · HCl · H<sub>2</sub>O)。D 可以溶于冷水, 加浓盐酸就沉淀出来。

若用阳离子交换色谱柱吸附溶解了适量固体 B 的水溶液, 然后用合适的淋洗剂淋洗, 可以观察到色谱柱上主要形成两条色带, 先淋洗出的为少量绿色溶液, 然后收集得到较多量的紫色溶液。另外, 紫色的 [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 是可被拆分成旋光异构体的配离子。请回答下列问题:

(1) 试写出 A、B 的化学式。

(2) 试根据 C 和 D 中配离子的立体结构判断它们的极性, 并简要说明理由。

(3) 画出 C、D 中配离子的结构式。

(4) 用少量冷水洗涤 B 的目的何在? 浓盐酸在绿色化合物 D 的形成中的作用是什么?

(5) C 和 D 之间的转化属于什么类型异构体的转化反应?

65. 化合物的种类繁多, 一个重要的因素是许多化合物存在同分异构现象(isomerism), 试画出 (Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PM<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO) 的所有可能的立体异构体。(Me = CH<sub>3</sub>)。

在结构式中 Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PM<sub>2</sub> 可简化成  $\overset{\curvearrowright}{\text{P}}\text{P}$  (双齿配体)

66. 配合物 A 是 1936 年由 Jensen 合成的, 它的化学式为 Ni[P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>。化合物呈顺磁性, 有极性, 但难溶于水, 易溶于苯, 其苯溶液不导电, 试画出配合物 A 所有可能的几何异构体。若存在对映体, 请标明对映关系。

67. RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup> 有两种异构体: A 和 B; RuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> 也有两种异构体: C 和 D。C 和 D 分别按下式水解, 均生成 A:



写出 A、B、C、D、的结构并说明 C 或 D 水解产物均为 A 的原因。

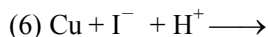
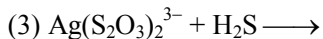
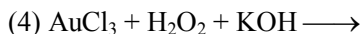
68. 试画出二氯二氨合铂(II)的几何异构体。如果用 1,2-二氨基环丁烯二酮代替两个 NH<sub>3</sub>, 与铂配位, 生成什么结构的化合物? 有无顺反异构体? 若把 1,2-二氨基环丁烯二酮上的双

键加氢，然后再代替两个  $\text{NH}_3$  与铂配位，生成什么化合物？(画出所有可能的结构式)



## 第十七章 铜 锌 分 族

1. 完成并配平下列各反应方程式:



2. 为什么  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  比  $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$  稳定? 而固态时  $\text{Cu(I)}$  比  $\text{Cu(II)}$  稳定?

3. 往硫酸铜溶液中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液能否得到碳酸铜沉淀? 为什么? 写出相应的反应方程式。

4. 试说明:  $\text{AuCl}$  在水中能自动分解成为  $\text{Au}$  和  $\text{AuCl}_3$ , 而  $\text{Au}^{3+}$  和  $\text{I}^-$  作用则得到  $\text{AuI}$ 。

5. 为把银线上的灰暗色  $\text{Ag}_2\text{S}$  除去, 可以把这灰暗色的银线放入盛有热的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的铝器皿中。试解释这是为什么? (已知  $E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}} = -0.70\text{V}$ ,  $E^\circ_{\text{Al}^3+/\text{Al}} = 0.80\text{V}$ )

6.  $\text{CuSO}_4$  水溶液加入  $\text{I}^-$  或  $\text{CN}^-$  时, 会得到  $\text{Cu(I)}$  化合物的沉淀, 但是  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  一遇水就会变成  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{Cu}$ , 这是为什么?

7. 为什么在水中  $\text{CuF}_2$  存在而  $\text{CuF}$  不存在;  $\text{CuI}$  存在而  $\text{CuI}_2$  不存在。

8. 解释下列各现象:

(1)  $\text{CuCl}_2$  的稀溶液是兰色, 加入浓  $\text{HCl}$  后呈绿色。

(2)  $\text{CuCl}$  不溶于水和稀  $\text{HCl}$  中, 但溶于浓  $\text{HCl}$  中。

(3) 把  $\text{KCN}$  加入  $\text{Cu}^{2+}$  离子溶液中, 溶液的兰色显著减少, 再向此溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 不产生  $\text{CuS}$  沉淀。

(4)  $\text{AgCl}$  的盐酸中的溶解度一开始减少, 然后随着盐酸浓度的增加而增加。

(5) 氯化银在氨溶液中溶解, 但碘化银不溶于氨溶液。

9. 将  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加热, 能否制得无水  $\text{CuCl}_2$ ?

10. 不用  $\text{H}_2\text{S}$  或硫化物, 如何分离  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子?

11. 化合物 A 溶于水, 加入  $\text{NaOH}$  后得兰色沉淀 B。B 溶于盐酸, 也溶于氨水, 生成兰色溶液 C。C 与稀  $\text{NaOH}$  无明显反应。通入  $\text{H}_2\text{S}$  时, 有黑色沉淀 D 生成。D 难溶于盐酸, 可溶于硝酸, 得一兰绿色溶液。在另一份 A 溶液中加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 有白色沉淀 E 生成, E 与溶液分离后加入氨水, 可溶解为溶液 F, F 用  $\text{HNO}_3$  酸化又产生沉淀 E。判断 A→F 各为何物? 写出相应的化学方程式。

12. 根据 SHAB 原则说明:

(1)  $\text{AgCl}$  能溶于氨水, 而  $\text{AgBr}$  微溶,  $\text{AgI}$  则不溶。

(2)  $\text{Ag}_2\text{O}$  易溶于稀硝酸, 而  $\text{Ag}_2\text{S}$  则不溶。

13. 正 1 价的金化合物在水溶液中发生歧化反应, 生成  $\text{Au}^{+3}$  和  $\text{Au}$ :



试计算此反应在  $25^\circ\text{C}$  时的平衡常数。



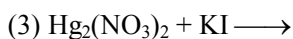
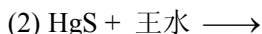
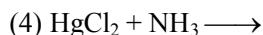
14. 把 1.00g 铜矿溶解后,  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  与过量的 KI 反应, 放出的碘需要  $11.2\text{cm}^3$ 、 $0.1000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  来滴定。问此矿含 Cu 的重量百分比是多少?

15. 已知  $\text{Cu}_2\text{S}$  与  $\text{CuS}$  的混合物 1.000g, 用  $50.00\text{cm}^3$ 、 $1.5000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Ce}^{4+}$  离子在酸性溶液中处理, 生成  $\text{SO}_2$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$ 。当  $\text{SO}_2$  气体被赶出后, 过量的铈(IV)离子用  $17.50\text{cm}^3$ 、 $1.000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Fe}^{2+}$  溶液处理。写出上述各反应的化学方程式。并求原来混合物中  $\text{Cu}_2\text{S}$  的百分数?

16. 为了测定在 298K 时的溶解度, 进行了如下的实验: 重 5.092g  $\text{CuSO}_4$  饱和溶液用水稀释到  $100\text{cm}^3$ , 取  $10\text{cm}^3$  该溶液用过量的 KI 溶液处理, 得到的碘能氧化  $14.0\text{cm}^3$ 、 $9.126\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的硫代硫酸钠溶液。根据这些实验结果, 计算  $\text{CuSO}_4$  在 298K 时的溶解度。

17. 判断下列各字母所代表的物质: 化合物 A 是一种黑色固体。它不溶于水、稀醋酸与氢氧化钠溶液, 而易溶于盐酸中, 生成一种绿色的溶液 B。如溶液 B 与铜丝一起煮沸, 即逐渐变黑, 成为溶液 C。若用大量的水稀释溶液 C, 生成了白色沉淀 D。D 可溶于氨溶液中, 生成无色溶液 E。E 若暴露于空气, 则迅速变蓝, 生成溶液 F。往溶液 F 中加入 KCN 时, 兰色消失, 生成溶液 G。往 G 溶液中加入锌粉, 则生成红棕色的沉淀 H, H 不溶于稀的酸和碱, 可溶于热硝酸中, 生成兰色的溶液 I。往溶液 I 中慢慢加入 NaOH 溶液, 生成兰色沉淀 J。如将 J 过滤, 取出沉淀物后, 加强热, 又生成原来的化合物 A。用化学方程式表示上述每一种变化。

18. 完成并配平下列反应式



19. 试解释下列现象:

(1)  $\text{ZnS}$  能溶于盐酸和硫酸, 但不溶于 HAc;  $\text{CuS}$  不溶于盐酸和硫酸, 而溶于硝酸。

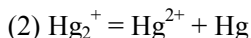
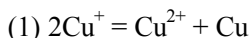
(2)  $\text{H}_2\text{S}$  通入  $\text{ZnSO}_4$  溶液中,  $\text{ZnS}$  的沉淀很不完全, 但是如在  $\text{ZnSO}_4$  溶液中先加若干 NaAc, 再通  $\text{H}_2\text{S}$  气体,  $\text{ZnS}$  的沉淀就几乎完全了。

20. 将铜溶于乙酸乙酯的  $\text{N}_2\text{O}_4$  溶液中, 可制得无水硝酸铜, 写出这一变化的化学反应方程式。

21.  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{I}^-$  可形成两种络离子:  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  和  $[\text{HgI}_3]^-$  试预言这两种络离子的结构式。

22. 草酸汞(II)不溶于水, 但加入含有大量氯离子的溶液后即溶解。何故?

23. 分别用什么办法可使下列平衡向左移动?



24. 为什么焊接铁皮时, 常用浓的  $\text{ZnCl}_2$  溶液处理铁皮表面?
25.  $\text{Zn}$  的熔点比周期表中它前面的所有过渡元素的熔点都低, 试说明为什么?
26. 要使  $\text{Ag}_2\text{S}$  和  $\text{HgS}$  溶解, 各采用何种试剂? 写出反应方程式。
27. 写出氯化汞(II)和氯化亚汞(I)的分子式及它们空间构型, 并指出分子中各原子由什么轨道参加成键的。
28. 下列各种沉淀物, 试选用配合剂分别将它们溶解, 并写出化学反应式:  
(1)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (2)  $\text{AgBr}$  (3)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (4)  $\text{HgI}_2$
29. 我们知道在所有金属硫化物中,  $\text{HgS}$  的溶解度最小, 其  $K_{\text{sp}} = 3 \times 10^{-62}$ , 但  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  竟为  $1 \times 10^{-96}$ 。如何解释从表面上看存在的矛盾?
30. 鉴别:  
(1) 用三种方法区别镁盐和锌盐。  
(2) 用二种不同的方法区别锌盐和镉盐。  
(3) 用一种方法区别锌盐和铝盐。
31. 试设计一个用  $\text{H}_2\text{S}$  或硫化物, 能使下述各组离子分离的方案:  
(1)  $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  (2)  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$
32. 白色晶体 A 溶于水得无色溶液。将溶液分成两份, 一份加  $\text{BaCl}_2$  溶液, 有白色沉淀 B 生成, B 不溶于酸及碱; A 的另一份溶液加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 有白色沉淀 C 生成, C 溶于过量的  $\text{NaOH}$  溶液, 也溶于稀盐酸中, 并放出气体, 剩下溶液 D。D 中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , 有白色沉淀 E 生成, E 溶于稀盐酸放出  $\text{H}_2\text{S}$ 。指出 A→E 各为何物? 写出各步反应方程式。
33. 一固体样品可能含  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  样品, 用水处理后, 得一白色剩余物。过滤后, 滤液呈无色。在滤液中加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 得白色沉淀, 此白色沉淀溶于氨水。问上述物质哪些存在? 哪些不存在? 哪些可能存在? 说明相应的理由, 写出有关的反应方程式。
34. 在  $\text{pH} = 7$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  的缓冲溶液中, 通入足量的  $\text{H}_2\text{S}$ , 能否产生  $\text{CdS}$  沉淀?
35. 三个电解池分别含有硫酸锌、硝酸银、硫酸铜溶液。将它们串联起来, 通以稳定的 1.5A 电流。直到 1.45g 银在第二个电解池阴极上析出为止。问通电时间为多少? 在另外两个电解池的阴极上, 分别析出了多少克铜和锌?
36. 在盐酸溶液中,  $25 \text{ cm}^3$ 、 $0.032 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与 1g 汞完全作用, 所产生汞的化合物是一价还是二价?
37. 试解释: 对于反应  $1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{Hg}(\text{l}) = \text{HgO}(\text{s})$ , 当温度升高到约  $400^\circ\text{C}$  时, 其自由能变化( $\Delta G$ )从负值变成了正值。
38. 若要在一铁表面镀铜锌合金, 设镀液中  $[\text{CN}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$  总浓度  $T_{\text{Cu}^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求算镀液中  $\text{Zn}(\text{II})$  总浓度  $T_{\text{Zn}^{2+}}$  为多少物质的量浓度时, 铜与锌可同时析出。(已知  $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus =$

0.522V,  $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763\text{V}$ ,  $K_{\text{F}, \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}} = 2.0 \times 10^{30}$ ,  $K_{\text{F}, \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}} = 5 \times 10^{16}$ , 并假定 Cu(I)、Zn(II) 的配合物全部为  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

39. 中国古代出土文物青铜器编钟的表面布满铜锈。分析表明铜锈中有 CuCl、Cu<sub>2</sub>O 和 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl。模拟实验指出, 在空气中和含 Cl<sup>-</sup> 离子的水溶液的共同作用下, 生锈过程中首先生成 CuCl, 然后经两种可能途径生成 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl:

有关物种的标准摩尔生成吉布斯自由能如下:

物种	$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\circ}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Cu <sub>2</sub> O(s)	-146
CuO(s)	-130
CuCl(s)	-120
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl(s)	-1338
Cl <sup>-</sup> (aq)	-131
OH <sup>-</sup> (aq)	-157
H <sub>2</sub> O(l)	-237

回答下列问题:

- (1) 写出反应(a)、(b)、(c)的配平的化学方程式。
- (2) 计算反应(a)和(b)的标准摩尔吉布斯自由能变化  $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\circ}$  (298K)
- (3) 判断在标准状态下, 反应(a)、(b)、(c)的反应方向。

40. 次磷酸 H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> 是一种强还原剂, 将它加入 CuSO<sub>4</sub> 水溶液, 加热到 40~50℃, 析出一种红棕色的难溶物 A。经鉴定: 反应后的溶液是磷酸和硫酸的混合物; X-射线衍射证实 A 是一种六方晶体, 结构类似于纤维锌矿(ZnS), 组成稳定, A 的主要化学性质为:

温度超过 60℃, 分解成金属铜和一种气体; 在氯气中着火; 与盐酸反应放出气体。

- (1) 试写出 A 的分子式,
- (2) 并完成 A 的生成反应方程式和与氯气、盐酸反应的化学方程式。

41. 假定分子式为 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>AgNH<sub>3</sub> 的化合物被分离出来了, 环戊二烯基是如何与金属结合的?

42. 高碘酸根(IO<sub>6</sub><sup>5-</sup>)离子与 Ag<sup>3+</sup>或 Cu<sup>3+</sup>离子生成稳定的配离子。画出此配离子最可能的结构。磁化率测量能否说明此结构? 试说明理由。

43. 化学式为 CsAuCl<sub>3</sub> 晶体是反磁性物质, 不存在金属键。

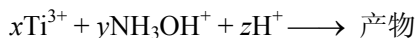
- (1) 此晶体中有 Au(II)吗?
- (2) 提出此晶体的结构式。

44. 当 Hg(II)与二甲亚砜(dimethylsulfoxide), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 形成配合物时, Hg(II)是与(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 中的氧原子还是硫原子配位? 试解释你的结论。

## 第十八章 过渡元素 (I)

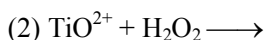
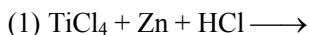
1. 试解释为何+1氧化态的过渡元素相当少? 试列出一些含+1氧化态的过渡元素并解释为何有+1氧化态?

2. 用下列结果确定下面反应的  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 。



在  $5.00\text{cm}^3$ 、 $58.2\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$  溶液中, 加入  $25\text{cm}^3$ 、 $105.0\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$   $\text{TiCl}_3$  溶液, 没有反应的  $\text{Ti}^{3+}$  需要  $12.80\text{cm}^3$   $57.2\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液恰好完全氧化, 问产物是什么?

3. 完成下列反应并注明条件:



4. 金属钛、锆、铪有何宝贵的特性, 基于这些特性, 它们有何用途?

5. 为什么  $\text{TiO}_2$  作涂料比铅白好? 为什么 Ti 金属用来制造飞行器?

6. 讨论从钛铁矿生产钛白过程中的下列问题:

(1) 为什么酸解和浸取过程, 溶液要保持足够的酸度?

(2) 为什么不采用  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀法除去铁?  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的  $K_{\text{sp}} = 3.8 \times 10^{-38}$ , 若溶液中含  $\text{Fe}$   $55.84\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 计算开始析出  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀时的 pH。

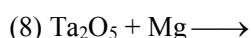
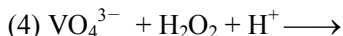
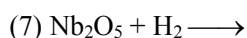
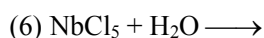
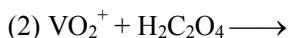
7. Zr 和 Hf 的化学性质非常相似, 在自然界总是共生的, 很难把它们分离, 试解释 Zr 和 Hf 化合物性质相似的原因。

8. 钒分族元素的特性和用途如何?

9. 写出下列钒化合物或酸根中钒的氧化数?



10. 完成下列反应方程式:



11. 试回答下列问题:

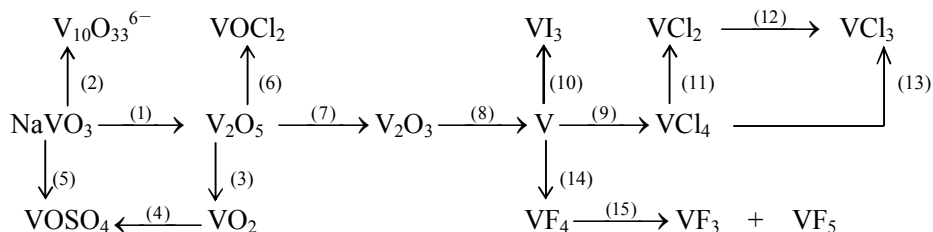
(1) 从  $\text{V}^{5+}$  到  $\text{V}^{6+}$  电离能显著增大, 这说明什么问题?

(2) 原子序数为 23、41、73 的钒、铌、钽的原子半径分别为  $1.22\text{\AA}$ 、 $1.34\text{\AA}$ 、 $1.34\text{\AA}$ 。为什么铌、钽原子半径相同?

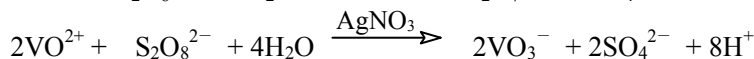
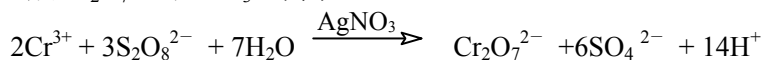
(3) 锌汞齐能将钒酸盐还原到  $\text{V}(\text{II})$ , 将铌酸盐还原到  $\text{Nb}(\text{III})$ , 但不能使钽酸盐还原。这个实验结果说明什么问题?

(4) 多钒酸的组成与溶液 pH 值的关系如何?

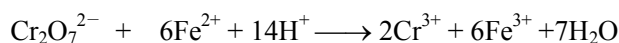
12. 填写下列各反应的反应条件，并写出相应的化学方程式：



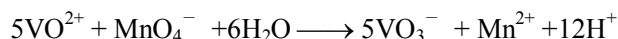
13. 称取 2.00g 的铬—钒钢样品，经酸溶化后用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{AgNO}_3$  作催化剂) 氧化  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{VO}^{2+}$  成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{VO}_3^-$  离子。



氧化完毕后，在溶液中加入  $25 \text{ cm}^3$ 、 $0.101 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{FeSO}_4$  溶液与之反应，



然后用  $0.0224 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KMnO}_4$  溶液滴定，共消耗  $12.0 \text{ cm}^3$ 。此  $\text{KMnO}_4$  是用于氧化  $\text{VO}^{2+}$  离子和过量的  $\text{FeSO}_4$ 。



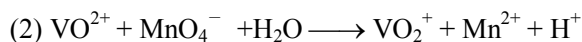
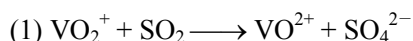
氧化后，加入不计量的  $\text{FeSO}_4$ ，用以还原  $\text{VO}_3^-$  离子成  $\text{VO}^{2+}$  离子，然后用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (不加  $\text{AgNO}_3$ ) 氧化掉过量的  $\text{FeSO}_4$ ，此时，溶液中的  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{VO}^{2+}$  离子因无催化剂存在而均不被氧化。



最后用上述浓度的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定溶液中的  $\text{VO}^{2+}$  离子，共耗去  $0.90 \text{ cm}^3$ ，计算钢样中铬和钒的百分含量。

14. 试叙述  $\text{Zn}$  和  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液作用时，有何颜色变化？

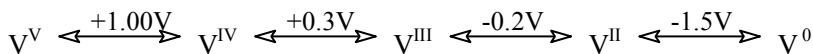
15. 配平下列反应方程式



$25 \text{ cm}^3$  钒酸铵溶液酸化后，加热至沸，通入过量的  $\text{SO}_2$  进行反应，过量的  $\text{SO}_2$  被煮沸赶出。此溶液需要加入  $23.2 \text{ cm}^3$ 、 $2.96 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液使之氧化，计算钒酸铵溶液中  $\text{VO}_2^+$  的浓度。

再另作一次实验：取同样浓度的钒酸铵溶液  $10 \text{ cm}^3$ ，使之还原到一个价态，然后再用  $27.8 \text{ cm}^3$  上述浓度的  $\text{KMnO}_4$  溶液氧化到  $\text{VO}_2^+$ ，问钒酸铵中  $\text{VO}_2^+$  被还原到了什么样的氧化态？

16. 金属钒的 Latimer 电位图为：

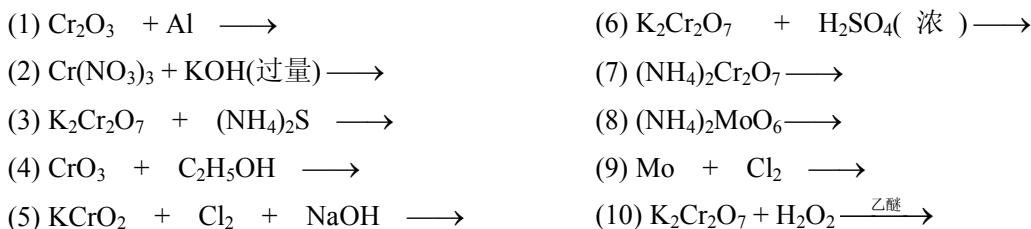


已知:  $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.76V$ ;  $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^{\circ} = +0.15V$ ;  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = +0.76V$

请选择适当的还原剂还原(1) $V^V$ 到 $V^{II}$ , (2) $V^V$ 到 $V^{III}$ , (3) $V^V$ 到 $V^{IV}$ 。

17.  $V^{3+}$  离子形成绿色的盐, 是一种良好的还原剂, 在中性溶液中本身被氧化成近无色的  $V(OH)_4^+$  离子。一浓度为  $0.200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的硫酸钒(III)用来还原  $0.500\text{g}$  未知物质 X, 恰好需要加  $15.00\text{cm}^3$  此溶液。问 X 的当量为多少? 它的分子量的可能值是多少?

18. 完成下列反应方程式:



19. 在微酸性的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中, 加入  $\text{Pb}^{2+}$  离子会生成黄色  $\text{PbCrO}_4$  沉淀, 为什么?

20. 在  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中, 加入一定量的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。加热煮沸至  $200^\circ\text{C}$ , 发现溶液的颜色变成兰绿色。经检验溶液中并无任何还原剂存在。试说明原因。

21.  $\text{BaCrO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$  的溶度积相似, 为什么  $\text{BaCrO}_4$  能溶于强酸, 而  $\text{BaSO}_4$  则不溶?

22. 当  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  在  $\text{HCl}(\text{aq})$  存在情况下被  $\text{Zn}$  还原时, 相继出现如下的颜色变化: 橙  $\rightarrow$  绿  $\rightarrow$  兰  $\rightarrow$  绿。试写出发生这些颜色变化的反应方程式。

23. 已知:  $\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} = -0.9V$ ,  $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}}^{\circ} = -1.2V$ ,  $\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} = -0.4V$ ,  
 $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}}^{\circ} = +1.5V$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} = -0.4V$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} = +0.8V$

根据这些数据, 回答下列各问题:

- 比较  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  对于还原剂的稳定性。
- 比较金属铁、铬、锰分别被氧化成  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的难易程度。
- 一溶液中含有  $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子, 或者含有  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子会发生什么现象?

24. 已知  $\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} = -0.4V$ , 你能预言  $\text{Cr}^{2+}$  离子在(1)  $\text{pH} = 7$ , (2)  $\text{pH} = 0$  的无空气水中会发生什么现象? 请用电极电位来说明。

25. 举例说明什么是(1) 多酸、(2) 同多酸、(3) 杂多酸。

26. 利用 EAN 规则预言: 钼、钨、铼等羰基化合物的分子式; 并用价层电子对互斥原理预言这些分子的结构式。

27. 金属钼能形成绿色的  $\text{Mo}^{3+}$  离子, 该离子是一种强的还原剂; 而本身被氧化到钼酸盐  $\text{MoO}_4^{2-}$ 。已知  $0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Mo}^{3+}$  离子还原未知样品 Y。恰好用  $20\text{cm}^3$  此浓度的  $\text{Mo}^{3+}$  溶液还原  $0.360\text{g}$  Y 样品。问: (1) Y 的当量为多少? (2) 它的分子量的可能值是多少?

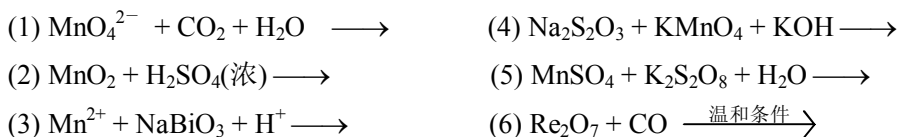
28. 化合物 A 是具有腐蚀性的挥发性红色液体, 称取化合物 A  $465\text{mg}$ , 使之溶于水中, 溶液具有明显的酸性。约需要  $6\text{mmol}$  的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  才能中和它, 同时溶液中产生沉淀 B, 过滤出沉淀, 洗涤后用稀  $\text{HClO}_4$  溶液处理, 沉淀 B 转化成一橙红色溶液 C, 与此同时又产生一白色

的新沉淀 D。加入过量的 KI 后，用  $S_2O_3^{2-}$  滴定所生成的  $I_3^-$  离子，耗去  $S_2O_3^{2-}$  9.0mmol。终点时生成一绿色溶液，经中和可产生葱绿色沉淀 E，过滤得 E，使之溶于过量的 NaOH 溶液中，变成了 F。F 再与  $H_2O_2$  共沸，变成黄色溶液 G，酸化时进一步变成橙红色溶液 H，向 H 中加入少许  $H_2O_2$ ，有蓝色 I 生成，静置又变成 J 并放出气体 K。

试确认各符号所代表的物质，并写出化学反应方程式。

29. 用  $(NH_4)_2MoO_4$  处理一含有  $H_3PO_4$  的溶液，得到一个黄色沉淀，干燥后假定其组成为  $x[(NH_4)_3PO_4] - y[MoO_3]$ 。称重后使之溶于氨水并稀释至  $500\text{ cm}^3$ 。从中取出  $50\text{ cm}^3$ ，稍加酸化后用锌汞齐进行还原，此时六价钼被还原到三价。加入过量的三价铁、铝钒，使 Mo(III) 又重新氧化为六价。最后用  $0.025\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $KMnO_4$  溶液滴定  $Fe^{2+}$ ，所用的体积在数值上等于原黄色沉淀物质量的 15.39 倍（质量以克为单位）。试求化学式中  $x$  与  $y$  的比值。

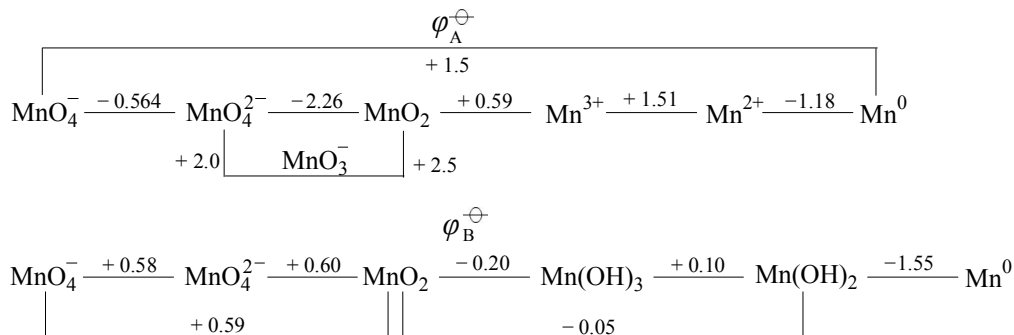
30. 完成下列各反应方程式：



31. 在周期表中，锰恰好位于 Cr 与 Fe 之间。但在水溶液中，Mn(II) 要比 Cr(II) 或 Fe(II) 稳定得多，如何说明这一事实？

32. 高锰酸钾溶液和亚硝酸溶液在酸性、中性和强碱性介质中各发生什么反应？用化学反应方程式表示下列反应。

33. 利用锰的电势图回答：



34. 说明下列现象的原因：

- (1) 向锰(II)盐溶液中加入碱，先生成白色沉淀，在空气中慢慢变成棕色。
- (2) 向铁(III)盐溶液中加入碳酸钠，放出  $CO_2$ ，向铁(II)盐溶液中加入碳酸钠则不产生  $CO_2$ 。
- (3) 向钴(II)盐溶液中加入碱生成兰色沉淀，加热后变黑。
- (4) 向铜(II)盐溶液中加入碱生成兰色沉淀，加热后变黑。

35. 画出下列配离子的中心离子价电子轨道中的电子分布图：





36. 试确认下列符号所代表的物质, 化合物 A 是不溶于水的暗绿色固体。它溶于硝酸生成浅红色的液体 B。若 B 与浓  $\text{HNO}_3$  和  $\text{KClO}_3$  共煮沸, 有黑色沉淀 C 生成, C 不溶于碱。除了浓盐酸外, 也不溶于其他强酸。将 C 与  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  共热, 它就转变成可溶于水的绿色化合物 D。若 D 溶液酸化, 它就变成紫红色 E, 还有少量化合物 C 沉淀出来。将 C 和 E 分离, 用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的碱性溶液处理时, 又有一部分 C 沉淀出来。如果将 C 溶于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的酸性溶液中, 就有氧气逸出, 所产生的 F 和 B 是相同的。若使 F 变成碱性, 就有粉红色沉淀 G 生成。若在没有空气的条件下强热 G 时, 它就会变成 A。试确定各符号所代表的化合物, 写出相应的化学或离子方程式。

37.  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  和  $\text{Re}_2\text{O}_7$  哪个氧化性较强? 哪个较稳定? 如何断定?

38. 一物质 ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 重 584mg。溶于水中, 能与  $29.8\text{cm}^3$  的未知  $\text{KMnO}_4$  溶液 A 恰好反应, 而且在过量的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在时, 得到一种红色溶液。此溶液与  $34.5\text{cm}^3$  的未知溶液 B 反应, 使红色褪掉。此未知溶液 B 的浓度为  $37.24\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。另外, 用  $25\text{cm}^3$  溶液 B 与  $21.6\text{cm}^3$  溶液 A 等当量反应。用这些数据求得此红色溶液中锰的氧化态。写出  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{MnO}_4^-$  之间的离子反应方程式。

39. 有 0.589g 软锰矿样品, 用 1.651g 草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 在酸性介质中处理, 反应完成后, 多余的草酸用  $30.06\text{cm}^3$ 、 $0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定, 试求矿样中含  $\text{MnO}_2$  的重量百分比?

40. 为要同时分析钢样中 Cr 和 Mn 的含量, 通过适当的方法, 把 Cr 氧化成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , Mn 氧化成为  $\text{MnO}_4^-$ 。10.000g 钢样制成含有  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  离子的  $250\text{cm}^3$  溶液。取  $10.00\text{cm}^3$  此样品, 加入  $\text{BaCl}_2$  溶液, 适当调节酸度, 使铬完全变为  $\text{BaCrO}_4$  沉淀, 烘干后得 0.0549g。再取  $10.00\text{cm}^3$  此溶液, 恰好需要用  $15.95\text{cm}^3$ 、 $0.075\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  溶液滴定(在酸性介质中), 计算此钢样中 Mn 和 Cr 的百分含量。

41. 二氧化钛在现代社会里有广泛的用途, 它的产量是一个国家国民经济发展程度的标志。试画出硫酸法生产二氧化钛的简化流程框图, 并回答下列问题。

(1) 指出流程框图中何处发生了化学反应, 写出相应的化学反应方程式。

(2) 该法生产中排放的废液对环境有哪些不利影响?

(3) 氯化法生产二氧化钛是以金红石为原料, 氯气可以回收, 循环使用。请写出有关的化学反应方程式。

(4) 请对比硫酸法与氯化法的优缺点。

42. 如何利用  $\text{Ti}^{3+}$  离子的还原性来测定溶液中的含量?

43. 简述向正钒酸盐的溶液上加酸时, 钒酸根离子的聚合情况以及颜色变化, 并解释  $\text{V}_2\text{O}_5$  和多钒酸根有颜色的原因。

44. (1) 金属 M 在其氧化物中的氧化态为 +2 → +5, MO、M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为碱性, M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 呈两性, M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 剧毒, 溶于碱成 MO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 后者因溶液的 pH 值减小而聚合成聚阴离子。M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶于热 HNO<sub>3</sub>、热 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 形成 MO<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子, 与 HCl 反应, 生成 MOCl<sub>2</sub> 和 Cl<sub>2</sub>。M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的一种缺氧 (M 与 O 非整比) 氧化物组成为 M<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub> (x < 0.2)。取 2.648g 这种样品溶于硫酸溶液后, 用 0.100 mol·dm<sup>-3</sup> 的 Ce(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 滴定, 消耗 41.3cm<sup>3</sup>。通过计算给出此氧化物的组成。

(2) 某金属能形成几种氧化物。它在其中一种氧化物中的氧化态为 “n”, 在另一种氧化物中为 “n+5”。后者转化为前者时失去 36.1% (质量) 的氧。通过计算确定金属种类及其氧化物。

45. 有一类共价化合物可代替铂等金属催化剂, 方法是在高温下将烃类气体通过钨或钼的氧化物表面, 形成熔点极高、高温不分解的固体。写出生成的相当于铂原子或钨原子的化合物的化学式, 并说明理由。

46. 钼是我国丰产元素, 探明储量居世界之首。辉钼矿 (MoS<sub>2</sub>) 是重要的钼矿, 它在 130°C, 202650Pa 氧压下跟苛性碱反应时, 钼使以 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子进入溶液。

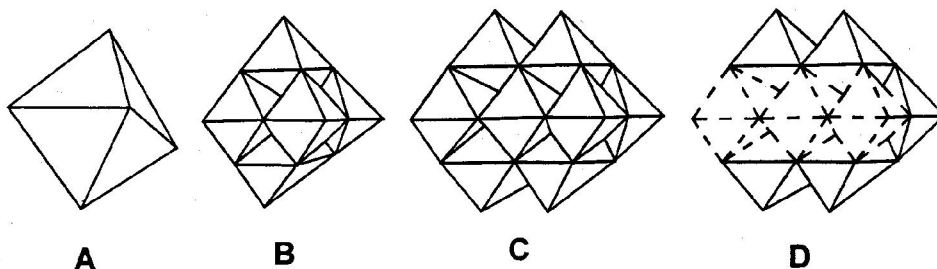
(1) 试写出上述反应的离子方程式。

(2) 在密闭容器中用硝酸来分解辉钼矿, 氧化过程的条件为 150~ 250°C, 114575~ 1823850Pa 氧压。反应过程中硝酸的实际消耗量很低, 为什么? 试通过化学方程式来解释。

47. 所有 Mo 原子的配位数都是 6, 形成 [MoO<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>, 呈八面体, 称为小八面体 (图 A)。钼有一种含氧酸根 [Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub>]<sup>z-</sup>, 式中 x、y、z 都是正整数。

按下面的步骤可理解某钼的含氧酸根的结构。

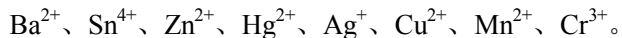
- 所有 Mo 原子的配位数都是 6, 形成 [MoO<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>, 呈八面体, 称为小八面体 (图 A);
- 6 个 “小八面体” 共棱连接可构成一个 “超八面体” (图 B);
- 2 个 “超八面体” 共用 2 个 “小八面体”, 可构成一个 “孪超八面体” (图 C);
- 从一个 “孪超八面体” 里取走 3 个 “小八面体”, 得到 “缺角孪超八面体” (图 D)。



回答下列问题:

- 小八面体的化学式 [MoO<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> 中的 n = \_\_\_\_\_;
- 超八面体的化学式是 \_\_\_\_\_;
- 孪超八面体的化学式是 \_\_\_\_\_;
- 缺角孪超八面体的化学式是 \_\_\_\_\_;

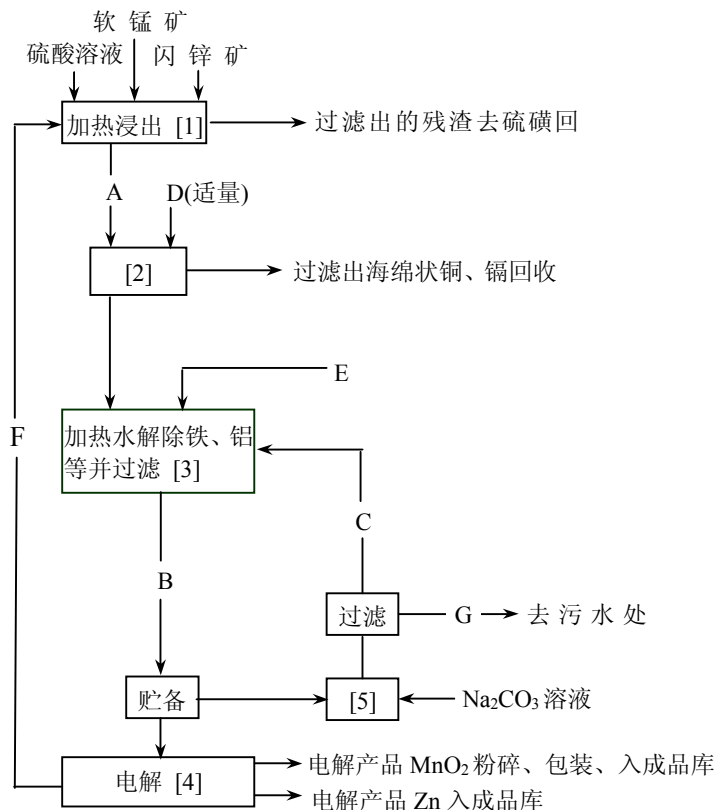
48. 选用适当的方法，将下列混合离子予以一一分离出来。



49. 某地有软锰矿和闪锌矿两座矿山，它们的组成如下：

软锰矿： $\text{MnO}_2$  含量 $\geq 65\%$ ， $\text{SiO}_2$  含量约 20%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量约 4%，其余为水分；

闪锌矿： $\text{ZnS}$  含量 $\geq 80\%$ ， $\text{FeS}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CdS}$  含量各约 2%， $\text{SiO}_2$  含量约 7%，其余为水分。



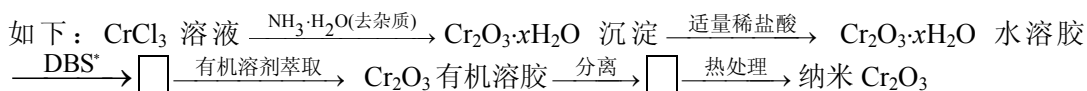
科研人员开发了综合利用这两种资源的工艺，主要产品是通过电解获得的锌和二氧化锰，副产品为硫磺、少量金属铜和镉。生产正常时，只需外购少量硫酸和纯碱，其它原料则由内部解决。工艺流程框图如上图所示，流程框图中每一方框为一种处理过程，带箭头的线表示物流线。请阅图后回答下列问题：

(1) 写出图上标有阿拉伯数字的处理过程中发生的主要反应的化学方程式，并配平之。

(2) 写出 A、B、C、D、E、F、G 表示的物流线上全部物料的组分的化学式。

(3) 二氧化锰和锌是制造干电池的基本材料。电解二氧化锰的传统生产工艺主要为：软锰矿加煤还原焙烧；硫酸浸出焙烧料；浸出液经净化后去电解，电解时在阳极上析出二氧化锰(阴极产生的气体放空)，获得的二氧化锰经粉碎后为成品。电解锌的传统生产工艺主要为：闪锌矿高温氧化除硫；焙烧渣用硫酸浸出；浸出液经净化后电解还原，在阴极获得电解锌(阳极产生的气体放空)。试从环境保护和能耗的角度，对比新工艺与传统工艺，指出新工艺的特点，并简单评述之。

50. 分散质微粒的直径大小在 1~100nm 之间的分散系叫做胶体。胶体化学法是制备纳米粒子的重要方法之一，其关键是“促进成核、控制生长”。用该法制备纳米  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的过程



(DBS\*: 十二烷基苯磺酸钠)

回答下列问题:

- (1) 加稀盐酸起什么作用? 盐酸加多了或加少了将会怎样影响  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的产率?
- (2) 为什么形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  水溶胶可以阻止粒子长大?
- (3) 用示意图描绘  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  胶粒加 DBS 所得产物的结构特征。
- (4) 为什么有机溶剂可以把“氧化铬”萃取出来? 萃取的目的是什么?
- (5) DBS 直接排入水体会给环境造成何种影响(举 1~2 点)? 已知 DBS 能够进行生物降解, 其降解的最终产物是什么?

51. 业已发现许多含金的化合物可以治疗风湿症等疾病, 引起科学家广泛兴趣。

在吡啶()的衍生物 2,2'-联吡啶(代号 A)中加入冰醋酸与 30% $\text{H}_2\text{O}_2$

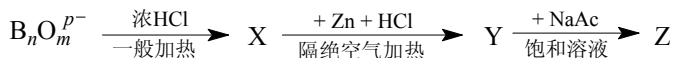
的混合液, 反应完成后加入数倍体积的丙酮, 析出白色针状晶体 B(分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ )。B 的红外光谱显示它有一种 A 没有的化学键, B 分成两份, 一份与  $\text{HAuCl}_4$  在温热的甲醇中反应得到深黄色沉淀 C, 另一份在热水中与  $\text{NaAuCl}_4$  反应, 得到亮黄色粉末 D, 用银量法测得 C 不含游离氯而 D 含 7.18% 游离氯, C 的紫外光谱在 211nm 处有吸收峰, 与 B 的 213nm 特征吸收峰相近, 而 D 则没有这一吸收, C 和 D 中金的配位数都是 4。

- (1) 画出 A、B、C、D 的结构式。
- (2) 在制备 B 的过程中, 加入丙酮起什么作用?
- (3) 给出用游离氯测定值得出 D 的化学式的推理和计算过程

52. 元素周期表有 3 种金属 A、B 和 C。已知其有关性质:

- (a) 所有 3 种金属都可形成二价离子, 稳定程度不同;
- (b) 金属 C 的二价离子比金属 A 的三价离子和金属 B 的二价离子多 2 个电子;
- (c) 元素 A 和 B 在此周期中表现为较高的氧化态;
- (d) 元素 B 和 C 表现为最高氧化态, B 和 C 均有高氧化态。所有 3 种金属都能形成带色的含氧酸根  $\text{MO}_n^{m-}$  ( $M = \text{A、B、C}$ ), 它们在强碱性介质中稳定。

(e) 金属 B 的一种含氧酸的最高氧化态可以作为起始原料, 以水为介质进行如下反应:



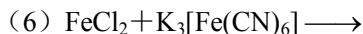
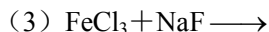
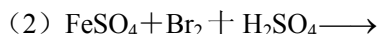
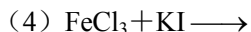
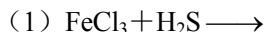
已知 X 为稳定的绿色物质; Y 为顺磁性、不稳定的蓝色物质; Z 为反磁性、红色稳定的物质。

- (1) 指出元素 A、B 和 C。
- (2) 给出  $\text{M}^{2+}$  离子的稳定性顺序 (大  $\rightarrow$  小)。
- (3) 指出  $\text{MO}_n^{m-}$  氧化性增强的次序, 并指出颜色和它几何构型。
- (4) 用化学反应其阴离子在酸化基碱性溶液的行为。
- (5) ①指出  $\text{B}_n\text{O}_m^{p-}$ 、X、Y、Z。②写出 X、Y 和  $\text{B}_n\text{O}_m^{p-}$  的几何构型, Z 物种的成键特征。

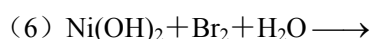
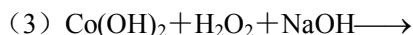
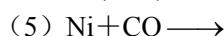
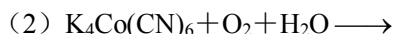
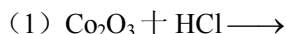
③用化学反应指出以上(e)所述，当必用稀的 NaAc 处理时所发生的最后一步反应。

## 第十九章 过渡元素 (II)

1. 完成下列反应方程式:



2. 完成下列反应方程式



3. 已知五羰基合铁的磁矩为零。画出  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的结构式和中心离子价电子轨道中的电子分布。

4. 铁、钴、镍在化合物中有几种氧化态? 它们各自最稳定的氧化态是几? 为什么?

5. 回答下列问题:

(1) 写出 Pt 溶于王水的反应式, 并说明原因。

(2) 将 Pt 粉与固体 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  共熔后, 再将熔体溶于浓盐酸。在此溶液中铂形成了什么化合物?

(3) 写出  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  与 KOH 作用的反应方程式。

(4) 写出氯铂酸钾与  $\text{SO}_2$  作用的反应方程式。

(5) 说明在实验室中使用铂丝、铂坩埚、铂蒸发皿等器皿时, 必须严格遵守哪些规定?

试联系铂的化学性质说明理由。

6. 解释下列现象:

(1)  $\text{Co}^{3+}$  不稳定而其配离子是稳定的;  $\text{Co}^{2+}$  则反之。为什么?

(2) 为什么兰色的变色硅胶受潮后会变红?

(3) 化合物  $\text{Li}^+[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$  在 2000、1850 和  $1600\text{cm}^{-1}$  区出现三个不同的羰基带, 试对此阴离子提出一种合理的结构。

7. 当  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  用浓盐酸处理时, 生成两种化学式为  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  化合物, 分别指定为 I 和 II, 利用在稀盐酸中煮沸, 可以把 I 转变成 II, 溶液 I 与草酸反应生成  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ , II 不与草酸起反应, 推出 I 与 II 的几何形状。

8. 有两种配合物, 都具有  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2\text{Cl}$  分子式。其中一化合物为黄色, 另一化合物为橙色。它们都能与  $\text{AgNO}_3$  溶液反应, 1mol 此两种配合物都生成 1mol  $\text{AgCl}$  沉淀; 但都不会有  $\text{AgBr}$  沉淀。问此两种配合物含什么配离子? 这两配合物的结构式如何?

9. 如何分离  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  离子?

10. 不用其他试剂, 仅用待识别物本身, 将下列九种溶液分别鉴别出来:



11. 某金属 M 溶于稀盐酸中, 会得到一种阳离子。在隔绝空气的情况下, 加入碱性溶液, 得到白色沉淀 A。把 A 暴露在空气中, 白色就会转变成绿色。最终转变为棕色固体 B。把 B 灼烧, 得到棕色固体 C, C 温和还原, 得到具有磁性的黑色固体 D。B 能溶于稀盐酸, 得到溶液 E, E 能氧化 KI 溶液生成  $\text{I}_2$ 。但在过量的  $\text{F}^-$  离子的 KI 溶液中, E 与 KI 不发生反应。

当  $\text{Cl}_2$  通入浓的氢氧化钠的 B 悬浊液中，得到一种红色溶液 F。当向 F 溶液中加入  $\text{BaCl}_2$  溶液，生成红棕色沉淀 G，G 为非常强的氧化剂。试判断 M 和  $\text{A} \rightarrow \text{G}$  为何物质。写出相应的化学反应方程式。

12. 化合物 A 溶于水，得到一浅绿色溶液。把溶液分成三份，第一份中加入  $\text{BaCl}_2$  溶液，得白色沉淀 B，B 不溶于  $\text{HNO}_3$ ；第二份中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液，有黑色沉淀 C 生成，C 溶于盐酸；第三份中加入溴水时，溴水退色，同时，溶液的绿色转变为黄色。此时加入黄血盐，有兰色沉淀 D 生成。问  $\text{A} \rightarrow \text{D}$  各为何物？写出化学反应方程式。

13. 钴的一种配合物具有下列组成：Co: 22.58%； H: 5.79%； N: 32.30%； C: 12.26%； Cl: 27.17%。将配合物加热，失去  $\text{NH}_3$  的重量为原重量的 32.63%。问：

(1) 在配合物中含有几个氨分子。

(2) 配合物的实验式如何？

14. 已知 5.000g 样品内含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与惰性性质。此样品用过量的 KI 稀释到  $50.00\text{cm}^3$ 。从  $50\text{cm}^3$  中取  $10\text{cm}^3$  溶液。其中的碘要用  $5.5\text{cm}^3$ 、 $1.000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定，另取  $25\text{cm}^3$  上述溶液，先除去碘，然后溶液内的  $\text{Fe}^{2+}$  离子可以被  $3.20\text{cm}^3$ 、 $1.000\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{MnO}_4^-$  离子在酸性介质中滴定。试求原来样品中含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的百分数。

15. 某一样品仅含 Fe 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。把它溶于盐酸，用稍微过量的  $\text{SnCl}_2$  溶液还原，然后再用  $\text{HgCl}_2$  溶液处理：除去过量的  $\text{SnCl}_2$ 。现有 0.225g 此样品，经过上述方法处理，再用水稀释成一定浓度的溶液。此溶液能使  $37.5\text{cm}^3$ 、 $3.132\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液退色。试计算此样品中 Fe 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的百分含量。

16. 在  $\text{Fe}^{2+}$  离子的溶液中加入草酸，即得黄色固体。假定其组成为  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。将此 264.4mg 固体溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中，并在 98K 下，用  $\text{MnO}_4^-$  滴定。直至  $\text{Fe}^{2+}$  全部被氧化为止。将此溶液加热至 340K，继续滴定，直至草酸根离子完全被氧化为止，共消耗  $20.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{MnO}_4^-$  离子溶液  $44.10\text{cm}^3$ 。溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子再用锌汞齐还原为  $\text{Fe}^{2+}$  离子。再用同一浓度的  $\text{MnO}_4^-$  离子溶液  $14.70\text{cm}^3$  将其重新完全氧化。试证明黄色固体之组成为  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，并求 x 值。

17. 用来除掉空气中水分的干燥剂常含有  $\text{CoCl}_2$ ，当无水时它是蓝色的，而水合后则是红色或粉红色的。试用晶体场分裂概念解释这种颜色变化。

18. 根据晶体场稳定化能来讨论  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  形成正四面体配合物要比形成正八面体配合物来得更稳定的次序（假设  $\Delta_o = 2\Delta_t$ ）。然而在实际上次序是： $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ，试解释预测次序和实际次序产生矛盾的原因。

19. 试设计一个课堂演示实验，比较  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子和  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子的不稳定性的差别。

20. 在用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  试剂鉴定  $\text{Co}^{2+}$  时，为什么要用浓  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液，并加丙酮萃取？溶液中存在何种常见离子时，会发生干扰，如何消除此种干扰？

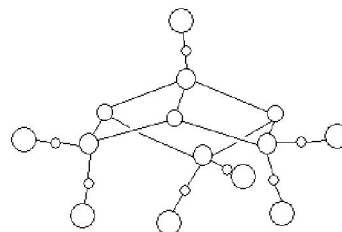
21. 根据下面给出的一些电对的电势和  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的溶度积数据，通过计算，给出 Fe— $\text{H}_2\text{O}$  体系的  $\varphi \sim \text{pH}$  图（假设  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的起始浓度  $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ）。按照 Fe— $\text{H}_2\text{O}$  体系的  $\varphi \sim \text{pH}$  图，讨论 Fe 以及化合物的性质。

已知： $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44\text{V}$ ， $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77\text{V}$ ， $\varphi^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}} = -0.88\text{V}$ ， $\varphi^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2} = -0.56\text{V}$ ， $K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_3} = 4 \times 10^{-38}$ ， $K_{\text{sp,Fe}(\text{OH})_2} = 8.0 \times 10^{-16}$ 。在  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  已经沉淀而  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  尚未沉淀的 pH 范围内， $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$  反应的  $\Delta_r G_m^\circ = -102\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

22. 在地壳中，钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、铱 (Ir)、铂 (Pt)、银 (Ag)、金 (Au) 七种元素以单质状态共存。试用化学方法把它们一一分离开来。

23. 在腌肉时，加入亚硝酸钠，能产生 NO，NO 与由蛋白质中解离出来的硫和铁结合，生成  $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ ，后者有抑菌，防腐作用。X-射线结构分析表明该离子的结构如下图所示：

- (1) 请把图上的所有铁原子涂黑，并从上至下用 Fe(A)、Fe(B)、Fe(C)、Fe(D) 标记。
- (2) 已知铁的平均氧化数为 0.5，试确定每个 Fe 的氧化数。
- (3) 设在配合物里的每个铁原子都采取  $\text{sp}^3$  杂化，指出每个铁原子中 3d 电子的数目。



- (4)  $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$  离子可以被还原，生成一个含  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  环的化合物，表示为  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ ，请回答下列各问题：
  - (I) 写出阴离子  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$  的结构式；
  - (II) 用阿拉伯数字给出每个铁原子的氧化态；
  - (III)  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$  会转化为  $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]^n$ ，它是一种致癌物。

下列三种物种中，哪一个被加到 S 原子上？

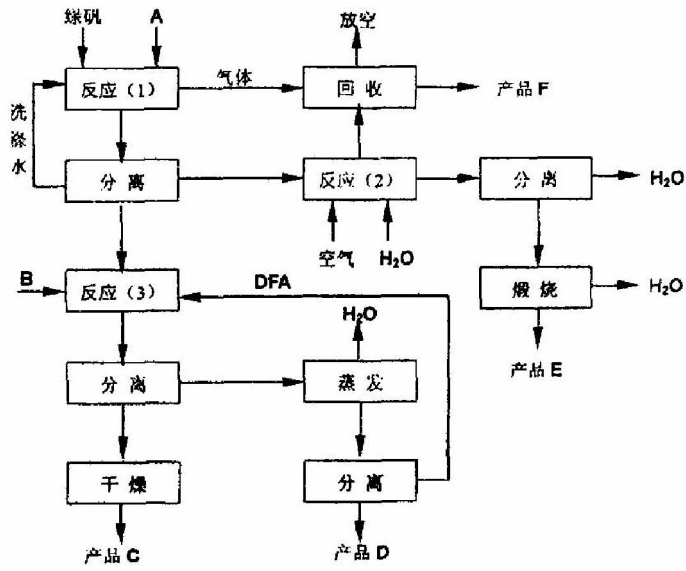
- (i)  $\text{CH}_3^+$  , (ii)  $\text{CH}_3$  , (iii)  $\text{CH}_3^-$  ,  $n = ?$

24. 绿矾(化学式  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )是硫酸法生产钛白粉的主要副产物，每生产 1 吨钛白粉，副产 4.5t~5.0t 绿矾，目前全国每年约副产 75 万吨，除极少量被用于制备新产品外，绝大部分作为废料弃料弃去，对环境造成污染。因此开发综合利用绿矾的工艺，是一项很有意义的工作。某研究者提出如下图所示的绿色工艺流程。

其中 B 是氯化物，C 是不含氯的优质钾肥，D 是一种氮肥，E 是红色颜料；A、B、C、D 均是盐类，E 和 F 是常见的化合物。该工艺实现了原料中各主要成分的利用率均达 94% 以上，可望达到综合利用工业废弃物和防治环境污染的双重目的。

- (1) 写出 A、B、C、D、E、F 的化学式。
- (2) 写出反应(1)、(2)、(3)的化学方程式。
- (3) 指出反应(3)需要加入 DFA (一种有机溶剂) 的理由。
- (4) 判断 D、E、A 是否溶于水。





## 第二十章 镧系、锆系元素和核化学

1. 什么叫“镧系收缩”？讨论“镧系收缩”的原因以及对周期表中镧系后面元素所发生的影响。

2. 镧系元素的特征价态是+3，试说明原因。

3. 为什么镧系元素不包括镧？从电子层结构加以说明。

4. 为什么镧系元素形成的配合物都是离子型的？

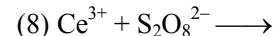
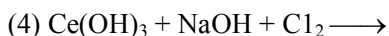
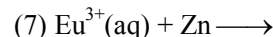
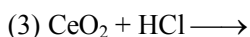
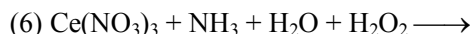
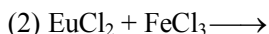
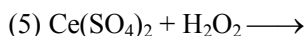
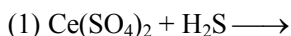
5. 镧系金属离子 $[M^{3+}]$ 能吸引9个水分子。试说明 $M[H_2O]_9^{3+}$ 离子的可能几何构型。

6. 怎样利用铈的特征氧化值，从铈族元素中以化合物状态分离出铈？

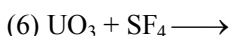
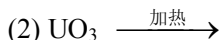
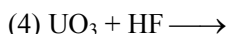
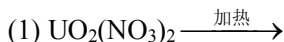
7. 何谓稀土元素？许多稀土矿物通常都缺少铈，而在含钙的矿物中常常发现高浓度的铈化合物，试解释之。

8. 镧系元素和镧系元素在电子构型上有何相似之处，在原子价方面有何差别？为什么？

9. 完成并配平下列反应方程式：



10. 完成下列反应方程式：



11. 有一暗绿色固体(A)，在氢气流中加热生成暗棕色固体(B)。将B溶于浓硝酸可析出柠檬黄色晶体(C)，将C细心加热可得橙黄色固体(D)。将D溶于氢氧化钠溶液，可析出黄色晶体(E)，所得E加热脱水后可作黄色颜料(F)。根据以上实验现象，指出A、B、C、D、E、F各为何物？写出有关反应方程式。

12. 为什么 $Ce^{(IV)}$ 在 $HClO_4$ 、 $H_2SO_4$ 和 $HNO_3$ 等不同介质中， $Ce^{(IV)} + e \rightarrow Ce^{(III)}$ 的电极电势会不同？

13. 低氧化态的过渡金属与一氧化碳生成多种稳定的羰基配合物，你认为镧系元素的羰基配合物可能是稳定的吗？试说明理由。

14. 已知碱性介质中，铀的部分电势图： $U(OH)_4 \xrightarrow{-0.214V} U(OH)_3 \xrightarrow{-0.217V} U$

试求： $U(OH)_4$ 、 $U(OH)_3$ 的溶度积 $K_{sp}$ 。

15. 碘的一种放射性同位素 $^{131}I$ （电子 $e^-$ 发射体）用于核医学，通过闪烁照相法检查甲状腺内分泌失调症。 $^{131}I$ 的衰变常数为 $9.93 \times 10^{-7} s^{-1}$ ，试回答下列问题：

(1) 写出 $^{131}I$ 的衰变反应式。

(2) 计算  $^{171}\text{I}$  的半衰期 (以天为单位)。

(3) 计算  $^{171}\text{I}$  样品的活性降低到原值的 30% 所需要的时间 (以天为单位)。

(4) 已知盖格计数器能够检出的活性的数量仅为  $10^{-4}\mu\text{C}$  (微居里)。试计算用这种计数器能够检出的  $^{171}\text{I}$  的最小质量 (以克为单位)。

已知: 1 居里 (C) 是每秒钟发生  $3.7 \times 10^{10}$  次蜕变 ( $3.7 \times 10^{10}\text{dis}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 的放射性同位素的量。

16. 确定在下面各情况下, 产生的核:

(1)  $\text{Mo}(\text{D},\text{n})$  \_\_\_\_\_ (2) \_\_\_\_\_ ( $\alpha,2\text{n}$ )  $^{211}_{85}\text{At}$

(3)  $\text{B}(\text{n},\gamma)$  \_\_\_\_\_ (4)  $\text{Sc}(\text{n},\text{P})$  \_\_\_\_\_

17. 试写出下列各离子的未成对电子数

(1)  $\text{Pr}^{3+}$  (2)  $\text{Pm}^{3+}$  (3)  $\text{Sm}^{2+}$  (4)  $\text{Gd}^{2+}$  (5)  $\text{Tb}^{4+}$  (6)  $\text{Tm}^{3+}$  (7)  $\text{Lu}^{2+}$

18. Consider the Nd complex reported by R. A. Anderson, D. H. Templeton, and A. zalking, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1962-1965.

(1) Write balanced chemical equations for the synthesis (two steps) of the title compound.

(2) Calculate the percentage yield.

(3) Prepare diagrams of each class of oxygen as found in this structure: (i) terminal, (ii) edge bridging, and (iii) trigonal face bridging.

(4) What geometry is defined by the  $\text{Nd}_6$  group?

(5) Based on the reported magnetic susceptibility data, what is the number of unpaired electrons per Nd atom? What is the formal charge on each Nd? What is the ground-state electron configuration for each Nd?

19. Two types of lanthanide compounds are described by D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, and P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1166-1172

(1) Write balanced chemical equations for the preparations, as reported here, of the adducts  $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3(\text{PPh}_3\text{O})]$ , where  $\text{M} = \text{La}, \text{Eu}, \text{or Lu}$ . What is the oxidation state of the metal in these complexes?

(2) These complexes contain the monoanionic bis(trimethylsilyl)amido ligands,  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ , and the neutral triphenylphosphine oxide ligand ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ). Draw a Lewis diagram for each of these ligands, and classify each nonhydrogen atom in these ligands according to the  $\text{AB}_x\text{E}_y$  system. What hybridization is appropriate for each nonterminal atom in these ligands?

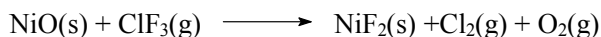
(3) What is the coordination geometry about La in the complex from (1)?

(4) Write balanced chemical equations for the syntheses, as reported here, of the  $\mu$ -peroxo dimmers  $[\text{M}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4(\text{O}_2)(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ , where  $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$  or  $\text{Eu}$ .

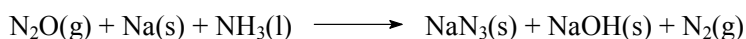
(5) What is unusual about the peroxo bridge that is reported here? (Compare the O—O distance with those found in Table 18-2.) Should this be considered to be an  $\text{O}_2^{2-}$  ligand?

## Chapter 1 The Behavior of Gases, Liquids and Solutions

1. Chlorine trifluoride,  $\text{ClF}_3$ , is a valuable reagent because it can be used to convert metal oxides to metal fluorides:



- (1) How many grams of NiO will react with  $\text{ClF}_3$  gas if the gas has a pressure of 250 mmHg at  $20^\circ\text{C}$  in a 2.5-L flask?
  - (2) If the  $\text{ClF}_3$  described in part (1) is completely consumed, what are the partial pressures of  $\text{Cl}_2$  and of  $\text{O}_2$  in the 2.5-L flask at  $20^\circ\text{C}$  (in mmHg)? What is the total pressure in the flask?
2. The sodium azide required for automobile air bags is made by the reaction of sodium metal with dinitrogen oxide in liquid ammonia:



- (1) You have 65.0g of sodium and a 35.0-L flask containing  $\text{N}_2\text{O}$  gas with a pressure of 2.12 atm at  $23^\circ\text{C}$ . What is the maximum possible yield (in grams) of  $\text{NaN}_3$ ?
  - (2) Draw a Lewis structure for the azide ion. Include all possible resonance structures. Which resonance structure is most likely?
  - (3) What is the shape of the azide ion?
3. Gaseous iodine pentafluoride,  $\text{IF}_5$ , can be prepared by the reaction of solid iodine and gaseous fluorine:  $\text{I}_2(\text{s}) + 5\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{IF}_5(\text{g})$ . A  $5.00\text{dm}^3$  flask is charged with 10.0g  $\text{I}_2$  and 10.0g  $\text{F}_2$ , and the reaction proceeds until one of the reagents is completely consumed. After the reaction is complete the temperature in the flask is  $125^\circ\text{C}$ .
- (1) What is the partial pressure of  $\text{IF}_5$  in the flask?
  - (2) What is the mole fraction of  $\text{IF}_5$  in the flask?
4. At  $35^\circ\text{C}$  the vapor pressure of acetone,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , is 360 torr, and that of chloroform,  $\text{CHCl}_3$ , is 300 torr.

A solution composed of an equal number of moles of acetone and chloroform has a vapor pressure of 250 torr at  $35^\circ\text{C}$ .

- (1) What would be the vapor pressure of the solution if it exhibited ideal behavior?
  - (2) Explain the deviation from ideal behavior.
  - (3) Predict whether the mixing of acetone and chloroform is an exothermic or endothermic process.
5. Suppose that hydrogen is collected over water at  $25^\circ\text{C}$ . How much  $\text{H}_2$  has been collected when the volume of gas is 223 ml under atmospheric pressure of 74.2 cmHg?
6. An unknown gas composed of homonuclear diatomic molecules effuses at a rate that is only 0.355 times that of  $\text{O}_2$  at the same temperature. What is the identity of the unknown gas?

7. Glycerin,  $C_3H_8O_3$  is a nonvolatile nonelectrolyte with a density of 1.26g/ml at  $25^\circ C$ , calculate the vapor pressure at  $25^\circ C$  of a solution made by adding 50.0ml of glycerin to 500.0ml of water, the vapor pressure of pure water at  $25^\circ C$  is 23.8torr.
8. Such a solution, consider a mixture of benzene,  $C_6H_6$  and toluene  $C_7H_8$ , containing 1.0mol of  $C_6H_6$  and 2.0mol of toluene ( $x_{ben} = 0.33$  and  $x_{tol} = 0.67$ ). At  $20^\circ C$ , the vapor pressure of the pure substance,  $p_{ben} = 75\text{torr}$ ,  $p_{tol} = 22\text{torr}$ , calculate  $x_{ben}$  in vapor?
9. A solution is 4.00% (by mass) maltose and 96.00% water. It freezes at  $-0.229^\circ C$
- (1) Calculate the molar mass of maltose (which is not an ionic compound).
  - (2) The density of the solution is  $1.014\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Calculate the osmotic pressure of the solution.
10. The following table lists the concentrations of the principal ions in sea water:
- | Ion                 | $Cl^-$             | $Na^+$             | $Mg^{2+}$          | $SO_4^{2-}$        | $Ca^{2+}$          | $K^+$              | $Br^-$ |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|
| Concentration (ppm) | $1.95 \times 10^4$ | $1.08 \times 10^4$ | $1.29 \times 10^3$ | $9.05 \times 10^2$ | $4.12 \times 10^2$ | $3.08 \times 10^2$ | 67     |
- (1) Calculate the freezing point of water.
  - (2) Calculate the osmotic pressure of sea water at  $25^\circ C$ . What is the minimum pressure needed to purify sea water by reverse osmosis?
11. In chemical research we often send newly synthesized compounds to commercial laboratories for analysis. These laboratories determine the weight percentage of C and H by burning the compound and collecting the evolved  $CO_2$  and  $H_2O$ . They determine the molar mass by measuring the osmotic pressure of a solution of the compound. Calculate the empirical and molecular formulas of a compound,  $C_xH_yCr$ , given the following information:
- (1) The compound contains 73.94% C and 8.27% H; the remainder is chromium.
  - (2) At  $25^\circ C$ , the osmotic pressure of 5.00mg of the unknown dissolved in exactly 100ml of chloroform solution is 3.17mmHg.
12. An aqueous solution contains 3.00% phenylalanine ( $C_9H_{11}NO_2$ ) by mass. Assume the phenylalanine is nonionic and nonvolatile. Find
- (1) The freezing point the solution
  - (2) The boiling point of the solution
  - (3) The osmotic pressure of the solution at  $25^\circ C$
- In your view, which of these is most easily measurable in the laboratory?
13. A mixture of  $CS_2(g)$  and excess  $O_2(g)$  in a  $10.0\text{dm}^3$  reaction vessel at  $100.0^\circ C$  is under a pressure of 3.00atm. When the mixture is ignited by a spark, it explodes. The vessel successfully contains the explosion, in which all of the  $CS_2(g)$  reacts to give  $CO_2(g)$  and  $SO_2(g)$ . The vessel is cooled back to its original temperature of  $100.0^\circ C$ , and the pressure of the mixture of the two product gases and the unreacted  $O_2(g)$  is found to be 2.40atm. Calculate the mass (in grams) of  $CS_2(g)$  originally present.

## Chapter 2 The Basic Chemical Thermodynamics and Chemical Equilibria

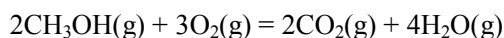
- The enthalpy of combustion of C to CO<sub>2</sub> is  $-393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and the enthalpy of combustion of CO to CO<sub>2</sub> is  $-283.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Using these data, calculate the enthalpy of combustion of C to CO.
- Carbon occurs in two forms, graphite and diamond. The enthalpy of combustion of graphite is  $-395.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculate  $\Delta_r H_m^\ominus$  for the conversion of graphite to diamond
- Calculate  $\Delta_r S_m^\ominus$  for the synthesis of ammonia from N<sub>2</sub>(g) and H<sub>2</sub>(g):



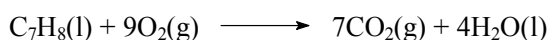
- Calculate the standard entropy change,  $\Delta_r S_m^\ominus$ , for the following reaction at 298K



- Using the standard free energies of formation tabulated in Appendix, calculate  $\Delta_r G_m^\ominus$  for the following reaction at 298K:

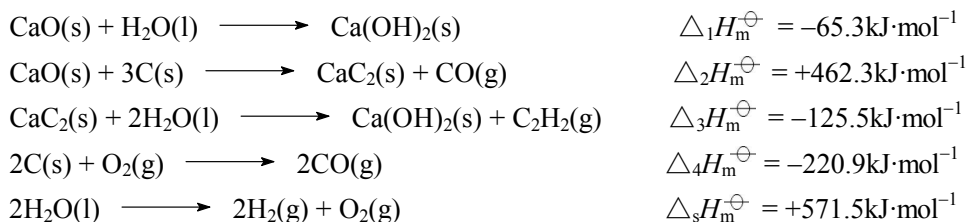


- At 25°C, burning 0.2mol H<sub>2</sub> with 0.1mol of O<sub>2</sub> to produce H<sub>2</sub>O(l) in a bomb calorimeter raises the temperature of the apparatus 0.880°C. When 0.0100 mol of toluene, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, is burned in this calorimeter, the temperature is raised by 0.615°C. The equation for the combustion reaction is

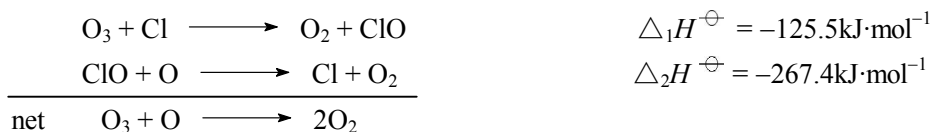


Calculate  $\Delta U^\ominus$  for this reaction. Use  $\Delta_f H_m^\ominus$  for H<sub>2</sub>O(l) found in Appendix to compute  $\Delta U^\ominus$  for H<sub>2</sub>O(l)

- Acetylene, a gas used in welding torches, is produced by the action of water on calcium carbide, CaC<sub>2</sub>. Given the following thermochemical equations calculate  $\Delta_f H_m^\ominus$  for acetylene.

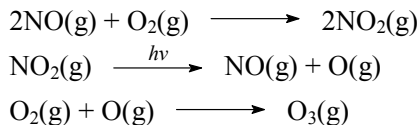


- Aerosol propellants are often chlorofluoromethanes (CFMs) such as Freon-11 (CFCl<sub>3</sub>) and Freon-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). It has been suggested that continued use of these may ultimately deplete the ozone shield in the stratosphere, with catastrophic results to the inhabitants of our planet. In the stratosphere CFMs absorb high-energy radiation and produce Cl atoms that have a catalytic effect on removing ozone.



The O atoms are present due to dissociation of O<sub>2</sub> molecules by high-energy radiation. Calculate  $\Delta H^\ominus$  for the net reaction for the removal of the ozone.

9. Important reactions in the production of ozone in polluted air are



Calculate  $\Delta_f H_m^\ominus$  for each of these processes using the data in Appendix.

10. An important photochemical reaction in the production of smog is

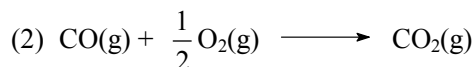
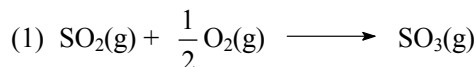


If one quantum of energy is required to cause this reaction to occur, what must the wavelength of the light be? (Use the data Appendix, calculate  $\Delta E$  for the process, then calculate  $\nu$  for the Planck relationship  $\Delta E = h\nu$ )

Heats of formation of gaseous atoms from the elements in their standard states are following as

Atom	H	C	N	O	F	Cl
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	218	715	473	249	79.1	121

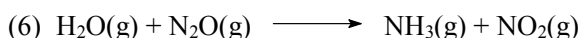
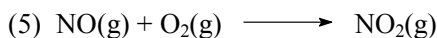
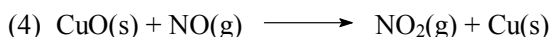
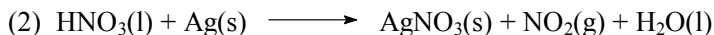
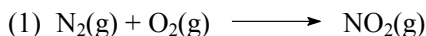
11. Which of the following reactions is accompanied by the greatest entropy change?



12. The standard free energy of formation of glucose is  $\Delta_f G_m^\ominus = -910.2 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculate  $\Delta_f G_m^\ominus$  for the reaction,



13. Which of the following reactions could potentially serve as a practical method for the preparation of NO<sub>2</sub>? (Note : The equations are not balanced.)



14. The heat of fusion of water at 0°C is 6.025kJ·mol<sup>-1</sup>, its heat of vaporization is 40.67kJ·mol<sup>-1</sup> at 100°C. What are  $\Delta S_m^\ominus$  for the melting and boiling of 1 mol of water? Can you explain

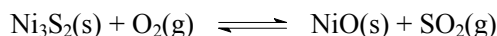
why  $\Delta S_{m,vap}$  is greater than  $\Delta S_{m,melting}$ ?

15. The research and development unit of a chemical company is studying the reaction of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{S}$ , two components of natural gas:
- $$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$$

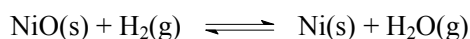
In one experiment 1.00mol  $\text{CH}_4$ , 1.00mol  $\text{CS}_2$ , 2.00mol  $\text{H}_2\text{S}$ , and 2.00mol  $\text{H}_2$  are mixed in a 250ml vessel at  $960^\circ\text{C}$ . At this temperature,  $K_c = 0.036$ .

- (1) In which direction will the reaction proceed to reach equilibrium?
- (2) If  $[\text{CH}_4] = 5.56\text{M}$  at equilibrium, what are the concentrations of the other substances?

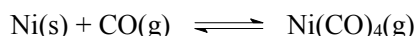
16. The Group 8B(10) elements-Ni, Pd, and Pt are used as some of the most important industrial catalysts. Isolation and purification of these metals involve a series of steps. In the case of nickel, for example, the sulfide ore  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  is roasted in air,



The oxide is reduced by the  $\text{H}_2$  in water gas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) to impure Ni:

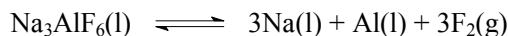


The  $\text{CO}$  in water gas then reacts with the metal in the Mond process to form gaseous nickel carbonyl:



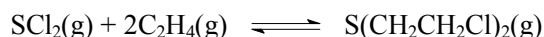
Which is subsequently decomposed to the metal.

- (1) Balance each of the three steps and obtain an overall balanced equation for the conversion of  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  to  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .
  - (2) Show that overall  $Q_c$  is the product of the  $Q_c$ 's for the individual reactions.
17. Aluminum is one of the most versatile metals. It is produced by the Hall process, in which molten cryolite,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , is used as a solvent for the aluminum ore. Cryolite undergoes very slight decomposition with heat to produce a tiny amount of  $\text{F}_2$ , which escapes into the atmosphere above the solvent.  $K_c$  for the reaction



is  $2 \times 10^{-104}$  at 1300K. What is the concentration of  $\text{F}_2$  over a bath of molten cryolite at this temperature?

18. A United Nations toxicologist studying the properties of mustard gas  $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ , a warfare blistering agent, prepares a mixture of 0.675M  $\text{SCL}_2$  and 0.973M  $\text{C}_2\text{H}_4$  and allows them to react at room temperature ( $20^\circ\text{C}$ ):



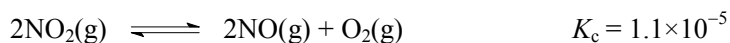
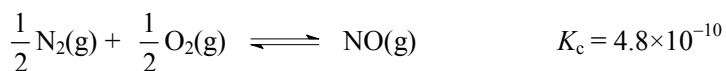
At equilibrium, 0.350M  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  is present. Calculate  $K_p$ .

19. (1) As an EPA scientist studying catalytic converters and urban smog, you want to calculate  $K_c$  for the reaction

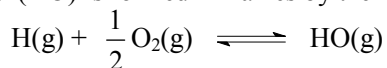


using the following data:

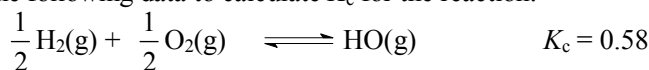




(2) In combustion studies of  $\text{H}_2$  as an alternative fuel, you find evidence that the hydroxyl radical (HO) is formed in flames by the reaction



Use the following data to calculate  $K_c$  for the reaction:



20. Highly toxic disulfur decafluoride decomposes by a free-radical process:

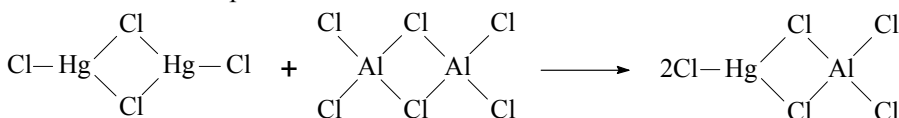


In a study of the decomposition,  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  was placed in 2.0-L flask and heated to  $100^\circ\text{C}$  and  $[\text{S}_2\text{F}_{10}]$  was 0.50M at equilibrium. More  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  was added and when equilibrium was reattained,  $[\text{S}_2\text{F}_{10}]$  was 2.5M. How had  $[\text{SF}_4]$  and  $[\text{SF}_6]$  changed from the original equilibrium position to the new equilibrium position after the addition of more  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  ?

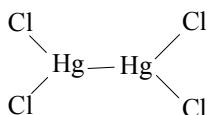
21. At 381K, the following reaction takes place:



(1) Offer an explanation for the very small  $\Delta H$  for this reaction in terms of the known structures of the compounds



(2) Explaining why the small  $\Delta H$  in this reaction is evidence against as the structure of  $\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ .

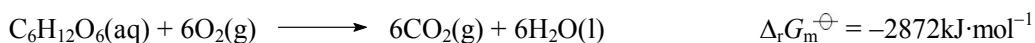


22. The primary medium for free energy storage in living cells is adenosine triphosphate (ATP).

Its formation from adenosine diphosphate (ADP) is not spontaneous:



Cells couple ATP production with the metabolism of glucose (a sugar):



The reaction of 1 molecule of glucose leads to the formation of 38 molecules of ATP from ADP. Show how the coupling makes this reaction spontaneous. What fraction of the free energy released in the oxidation of glucose is stored in the ATP?

23. The compound  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2$  comes in two forms, the *cis* and the *trans*, which differ in their

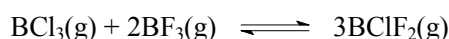
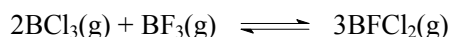
molecular structure. The following data are available:

	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f G_m^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
<i>cis</i>	-286.56	-130.25
<i>trans</i>	-316.94	-161.50

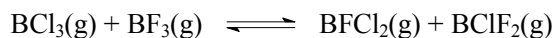
Combine these data with data from Appendix D to compute the standard entropies ( $S_m^\ominus$ ) of both of these compounds at 25°C.

24. At 298K, unequal amounts of BCl<sub>3</sub>(g) and BF<sub>3</sub>(g) were mixed in a container. The gases reacted to form BFCl<sub>2</sub>(g) and BClF<sub>2</sub>(g). When equilibrium was finally reached, the four gases were present in these relative chemical amounts: BCl<sub>3</sub>(90), BF<sub>3</sub>(470), BClF<sub>2</sub>(200), BFCl<sub>2</sub>(45).

(1) Determine the equilibrium constants at 298K of the two equations

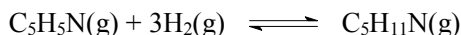


(2) Determine the equilibrium constant of the reaction



and explain why knowing this equilibrium constant really adds nothing to what you knew in part (1).

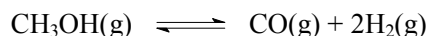
25. The hydrogenation of pyridine to piperidine



is an equilibrium process whose equilibrium constant is given by the equation

$$\lg K = -20.281 + \frac{10.560K}{T}$$

- (1) Calculate the value of  $K$  at  $T = 500\text{K}$ .  
 (2) If the partial pressure of hydrogen is 1.00 atm, what fraction of the nitrogen is in the form of pyridine molecules at  $T = 500\text{K}$ ?
26. A 4.72-g mass of methanol, CH<sub>3</sub>OH, is placed in an evacuated 1.00-L flask and heated to 250°C. It vaporizes and then reaches the following equilibrium:



A tiny hole forms in the side of the container, allowing a small amount of gas to effuse out. Analysis of the escaping gases shows that the rate of escape of the hydrogen is 33 times the rate of escape of the methanol. Calculate the equilibrium constant for the preceding reaction at 250°C.

27. At equilibrium at 425.6°C, a sample of *cis*-1-methyl-2-ethylcyclopropane is 73.6% converted into the *trans* form: *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans*

(1) Compute the equilibrium constant  $K$  for this reaction.

(2) Suppose that 0.525mol of the *cis* compound is placed in a 15.00-L vessel and heated to

425.6°C. Compute the equilibrium partial pressure of the *trans* compound.

## Chapter 3 The Basic Chemical Kinetics

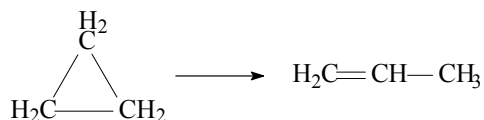
1. The following data were collected for the reaction of *t*-butyl bromide,  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ , with hydroxide ion at  $55^\circ\text{C}$ .



Experiment	Initial Concentration		Initial Rate Moles $[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$\text{OH}^-$	
	1	0.10	0.10
2	0.20	0.10	0.0020
3	0.30	0.10	0.0030
4	0.40	0.20	0.0010
5	0.50	0.30	0.0010

What is the rate law and rate constant for this reaction?

2. At  $300^\circ\text{C}$  the rate constant for the reaction



is  $2.4 \times 10^{-10} \text{sec}^{-1}$ , At  $400^\circ\text{C}$ ,  $k$  equals  $1.16 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$ . What are the values of  $E_a$  and  $A$  for this reaction?

3. The following data were collected for the reaction,  $2\text{A} \longrightarrow 4\text{B} + \text{C}$

Time (min)	Concentration of A (moles / liter)	Concentration of B (moles / liter)
0	1.000	0.000
10	0.800	0.400
20	0.667	0.667
30	0.571	0.858
40	0.500	1.000
50	0.444	1.112

Estimate the rate of disappearance of A and the rate of formation of B at  $t = 25\text{min}$  and at  $t = 40\text{min}$ . What would you expect the rate of formation of C to be at  $t = 25\text{min}$  and at  $t = 40\text{min}$ ?

4. For a first-order reaction, a graph of  $\lg[\text{A}]$  versus time (where A is a reactant) gives a straight line having a slope equal to  $-k/2.303$ . On the other hand, if the reaction is second-order with respect to A, a straight line is obtained when  $1/[\text{A}]$  is plotted against time. In this case the slope of the line is equal to  $k$ . From this information, determine whether the reaction in

Question 3 is first-order or second-order. Calculate the rate constant for the reaction.

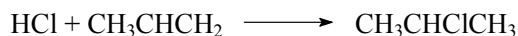
- A chemist was able to determine that the rate of a particular reaction at 100°C was four times faster than at 30°C. Calculate the approximate energy of activation for the reaction.
- The development of a photographic image on film is a process controlled by the kinetics of the reduction of silver halide by a developer. The time required for development at a particular temperature is inversely proportional to the rate constant for the process. Below are published data on development times for Koda's Tri-X film using Kodak D-76 developer. From these data, estimate the activation energy for the development process in kilocalories per mole.

Temperature (°C)	Time for Development (min)
18	10
20	9
21	8
22	7
24	6

- Write the overall reaction and rate laws that correspond to the following reaction mechanisms. Be sure to eliminate intermediates from the answers.



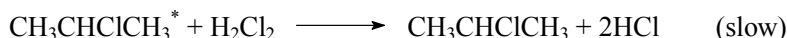
- HCl reacts with propene ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ ) in the gas phase according to the overall reaction



The experimental rate expression is

$$\text{ rate} = k [\text{HCl}]^3 [\text{CH}_3\text{CHCH}_2]$$

Which, if any, of the following mechanisms are consistent with the observed rate expression?





9. The gas-phase reaction



is the exchange of isotopes of hydrogen of atomic mass 1 (H) and 2 (D, deuterium). The following data were obtained for the rate constant  $k$  of this reaction:

Temperature (K)	$k$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
299	$1.56 \times 10^4$
327	$10^4$
346	$10^4$
440	$10^6$
549	$10^6$
745	$10^7$

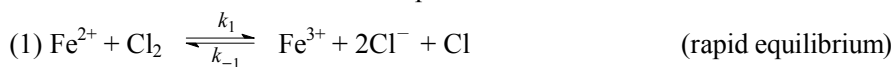
(1) Calculate the activation energy of this reaction.

(2) Calculate the factor  $A$  in the Arrhenius equation for the temperature dependence of the rate constant.

10. Iron(II) ion is oxidized by chlorine in aqueous solution, the overall equation being



It is found experimentally that the rate of the overall reaction is decreased when either the iron(III) ion or the chloride-ion concentration is increased. Which of the following possible mechanisms is consistent with the experimental observations?



where Fe (IV) is Fe in the (+IV) oxidation state.

11. The isomerization reaction



obeys the first-order rate law

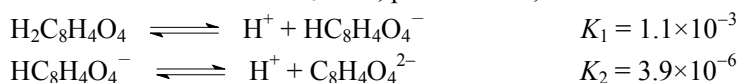
$$\text{rate} = -k [\text{CH}_3\text{NC}]$$

in the presence of an excess of argon. Measurements at 500K reveal that in 520 s the concentration of  $\text{CH}_3\text{NC}$  decreases to 71% of its original value. Calculate the rate constant  $k$  of the reaction at 500K.

## Chapter 4 Equilibria of Acids and Bases

- At 25°C, a 0.0100M ammonia solution is 4.1% ionized. Calculate
  - the concentration of the  $\text{OH}^-$  and  $\text{NH}_4^+$  ions,
  - the concentration of molecular ammonia,
  - the ionization constant of aqueous ammonia,
  - $[\text{OH}^-]$  after 0.0090mol of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  is added to 1.00L of the above solution,
  - $[\text{OH}^-]$  of a solution prepared by dissolving 0.010mol of  $\text{NH}_3$  and 0.0050mol of  $\text{HCl}$  pre L.
- Calculate the percent dissociation of acetic acid in a solution 0.200M in  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  and 0.100M in  $\text{HCl}$ .
- Calculate  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ , and  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-]$  in a solution that is 0.0200M in  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  and 0.0100M in  $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ .  $K_a$  values for  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  and  $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  are  $1.8 \times 10^{-5}$  and  $6.3 \times 10^{-5}$ , respectively.
- What is the pH of  $7.0 \times 10^{-8}\text{M}$  acetic acid? What is the concentration of un-ionized acetic acid?
- What is the pH of (1)  $7.0 \times 10^{-8}\text{M}$   $\text{HCl}$  (2)  $5.0 \times 10^{-10}\text{M}$   $\text{HCl}$  ?
- (1) Determine the pH of a 0.10M solution of pyridine,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .  
 (2) Predict the effect of addition of pyridinium ion,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ , on the position of the equilibrium. Will the pH be raised or lowered?  
 (3) Calculate the pH of 1.00L of 0.10M pyridine solution to which 0.15mol of pyridinium chloride,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{Cl}^-$ , has been added, assuming no change in volume.
- The base imidazole has a  $K_b$  of  $9.8 \times 10^{-8}$ .
  - In what amounts should 0.0200M  $\text{HCl}$  and 0.0200M imidazole be mixed to make 100mL of a buffer at pH 7.00?
  - If the resulting buffer is diluted to 1.00L, what is the pH of the diluted buffer?
- Calculate the pH of a solution prepared by addition of sufficient water to make 1.00L of solution to 0.100mol of  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 0.130mol of  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , and
  - 0.0900mol of  $\text{NaOH}$
  - 0.0900mol of  $\text{HCl}$
- The basic ionization constant hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , is  $9.6 \times 10^{-7}$ . What would be the percent hydrolysis of 0.100M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , a salt containing the acid ion conjugate to hydrazine base?
- Calculate the pH in 0.100M solution of  $\text{NH}_4\text{OCN}$ .
- Calculate the concentration of  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ 
  - in a 0.010M solution of  $\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ,
  - in a solution which is 0.010M with respect to  $\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  and 0.020M with respect to  $\text{HCl}$ .

The ionization constants for  $\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , phthalic acid, are:



12. What is  $[S^{2-}]$  in a solution that is 0.050M  $H_2S$  and 0.0100M  $HCl$ ?
13. Calculate the pH of a 0.100M solution of  $H_2NCH_2CH_2NH_2$ , ethylenediamine (en). Determine the  $enH_2^{2+}$  concentration of the solution.
14. Calculate the extent of hydrolysis of 0.0050M  $K_2CrO_4$ . The ionization constants of  $H_2CrO_4$  are  $K_1 = 1.6$ ,  $K_2 = K_3 = 3.1 \times 10^{-7}$ .
15. If 0.00050mol  $NaHCO_3$  is added to a large volume of a solution buffered at pH 8.00, how much material will exist in each of the three forms  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ , and  $CO_3^{2-}$ ?
16. Citric acid is a polyprotic acid with  $pK_1$ ,  $pK_2$ , and  $pK_3$  equal to 3.13, 4.76, and 6.40, respectively. Calculate the concentrations of  $H^+$ , the monovalent anion, the divalent anion, and the trivalent anion in 0.0100M citric acid.
17. The amino acid glycine,  $H_2NCH_2COOH$  can undergo the following equilibria in water:

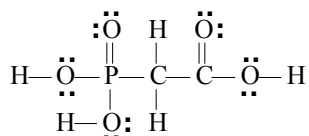


- (1) Use the values of  $K_a$  and  $K_b$  to estimate the equilibrium constant for the intramolecular proton



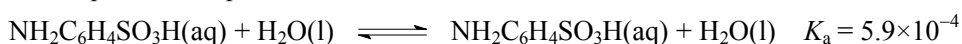
What assumptions did you need to make?

- (2) What is the pH of a 0.0500M aqueous solution of glycine?
- (3) What would be the predomination form of glyuioe in a solution with pH 13? With pH 1?
18. Phosphonocarboxylic acid



effectively inhibits the replication of the herpes virus. Structurally, it is a combination of phosphoric acid and acetic acid. It can donate three protons. The equilibrium constant values are  $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 7.8 \times 10^{-6}$ , and  $K_{a3} = 2.0 \times 10^{-9}$ . Enough phosphonocarboxylic acid is added to blood (pH 7.40) to make its total concentration  $1.5 \times 10^{-5}M$ . The pH of the blood does not change. Determine the concentrations of all four forms of the acid in this mixture.

19. Papaverine hydrochloride ( $papH^+Cl^-$ ) is a drug used as a muscle relaxant. It is a weak acid. At 25°C, a 0.205M solution of  $papH^+Cl^-$  has a pH of 3.31. Compute the  $K_a$  of the  $papH^+$  ion.
20. Sulfanilic acid ( $NH_2C_6H_4SO_3H$ ) is used in manufacturing dyes. It ionizes in water according to the equilibrium equation.



A buffer is prepared by dissolving 0.20mol of sulfanilic acid and 0.13mol of sodium



sulfanilate ( $\text{NaNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ) in water and diluting to 1.00L.

- (1) Compute the pH of the solution.
  - (2) Suppose 0.040mol of HCl is added to the buffer. Calculate the pH of the solution that results.
21. A physician wishes to prepare a buffer solution at  $\text{pH} = 3.82$  that efficiently resists changes in pH yet contains only small concentrations of the buffering agents. Determine which one of the following weak acids, together with its sodium salt, would probably be best to use: *m*-chlorobenzoic acid,  $K_a = 1.04 \times 10^{-4}$ ; *p*-chlorocinnamic acid,  $K_a = 3.89 \times 10^{-5}$ ; 2,5-dihydroxybenzoic acid,  $K_a = 1.08 \times 10^{-3}$ ; or acetoacetic acid,  $K_a = 2.62 \times 10^{-4}$ . Explain.
22. Niacin ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$ ), one of the B vitamins, is an acid.
- (1) Write an equation for its equilibrium reaction with water.
  - (2) The  $K_a$  for niacin is  $1.5 \times 10^{-5}$ . Calculate the  $K_b$  for its conjugate base.
  - (3) Is the conjugate base of niacin a stronger or a weaker base than pyridine,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ?
23. Phthalic acid ( $\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , abbreviated  $\text{H}_2\text{Ph}$ ) is a diprotic acid. Its ionization in water at  $25^\circ\text{C}$  takes place in two steps:
- $$\text{H}_2\text{Ph}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HPh}^-(\text{aq}) \quad K_{a1} = 1.26 \times 10^{-3}$$
- $$\text{HPh}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Ph}^{2-}(\text{aq}) \quad K_{a2} = 3.10 \times 10^{-6}$$
- If 0.0100mol of phthalic acid is dissolved per liter of water, calculate the equilibrium concentrations of  $\text{H}_2\text{Ph}$ ,  $\text{HPh}^-$ ,  $\text{Ph}^{2-}$ , and  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
24. Three flasks, labeled *A*, *B*, and *C*, contained aqueous solutions of the same pH. It was known that one of the solutions was  $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$  in nitric acid, one was  $6 \times 10^{-3}\text{M}$  in formic acid, and one was  $4 \times 10^{-2}\text{M}$  in the salt formed by the weak organic base aniline with hydrochloric acid ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ ). (Formic acid is monoprotic.)
- (1) Describe a procedure for identifying the solutions.
  - (2) Compare qualitatively (on the basis of the preceding information) the strengths of nitric and formic acids with each other and with the acid strength of the anilinium ion,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ .
  - (3) Show how the information given may be used to derive values for  $K_a$  for formic acid and  $K_b$  for aniline. Derive these values.
25. Oxoacids can be formed that involve several central atoms of the same chemical element. An example is  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , which can be written  $\text{P}_3\text{O}_6(\text{OH})_3$ . (Sodium salts of these polyphosphoric acids are used as “builders” in detergents to improve their cleaning power.) In such a case, we would expect acid strength to correlate approximately with the *ratio* of the number of lone oxygen atoms to the number of central atoms (this ratio is 6:3 for  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , for example). Rank the following in order of increasing acid strength:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_4\text{O}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Assume that no hydrogen atoms are directly bonded to phosphorus in these

compounds.

## Chapter 5 Ionic Equilibria in Aqueous System

- The following three slightly soluble salts have the same solubilities:  $M_2X$ ,  $QY_2$ ,  $PZ_3$ . How are their  $K_{sp}$  values related?
- Determine the mass of  $PbI_2$  that will dissolve in
  - 500ml water
  - 500ml of 0.10 KI solution
  - 500ml of a solution containing 1.33g  $Pb(NO_3)_2$ .  $K_{sp}$  of  $PbI_2 = 1.4 \times 10^{-8}$
- $Ag_2SO_4$  and  $SrSO_4$  are both shaken up with pure water. Evaluate  $[Ag^+]$  and  $[Sr^{2+}]$  in the resulting saturated solution.  $K_{sp}$  of  $Ag_2SO_4 = 1.5 \times 10^{-5}$   $K_{sp}$  of  $SrSO_4 = 2.8 \times 10^{-7}$
- A saturated solution of silver benzoate,  $AgOCOC_6H_5$ , has a pH of 8.63.  $K_a$  for benzoic acid is  $6.5 \times 10^{-5}$ . Estimate the value of  $K_{sp}$  of silver benzoate.
- Calculate the solubility at 25°C of  $CaCO_3$  in a closed vessel containing a solution of pH 8.60.  $K_{sp}$  of  $CaCO_3 = 1.0 \times 10^{-8}$
- Equal volumes of 0.0100M  $Sr(NO_3)_2$  and 0.0100M  $NaHSO_4$  were mixed. Calculate  $[Sr^{2+}]$  and  $[H^+]$  at equilibrium. Take into account the amount of  $H^+$  needed to balance the charge of the  $SO_4^{2-}$  remaining in the solution.  $K_{sp}$  of  $SrSO_4 = 2.8 \times 10^{-7}$   $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-2}$
- Calculate the hydronium ion concentration required to just prevent precipitation of  $As_2S_3$  from a solution prepared by saturating a solution of 0.100M  $As^{3+}$  with  $H_2S$  gas.  $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-65}$
- Excess solid  $Ag_2C_2O_4$  is shaken with (1) 0.0010M  $HClO_3$  (2) 0.00030M  $HClO_3$ . What is the equilibrium value of  $[Ag^+]$  in the resulting solution? The concentration of free oxalic acid is of no importance in this problem.  $K_{sp}$  of  $Ag_2C_2O_4 = 6 \times 10^{-12}$
- Calculate the solubility of  $FeS$  in pure water. ( Hint: The second stage of hydrolysis, producing  $H_2S$ , cannot be neglected. )  $K_{sp}$  of  $FeS = 3.7 \times 10^{-19}$   $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$   
 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$
- Calculate the solubility of  $AgOCN$  in 0.0010M  $HNO_3$ .  
 $K_{sp}$  of  $AgOCN = 2.3 \times 10^{-7}$   $K_a = 3.3 \times 10^{-4}$
- Tooth enamel is composed of the mineral hydroxyapatite,  $Ca_5(PO_4)_3OH$  ( $K_{sp} = 6.8 \times 10^{-37}$ ). Many water treatment plants now add fluoride to the drinking water, which reacts with  $Ca_5(PO_4)_3OH$  to form the more decay-resistant fluorapatite,  $Ca_5(PO_4)_3F$  ( $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-60}$ ). This treatment has resulted in a dramatic decrease in the number of cavities among children. Calculate the solubility of  $Ca_5(PO_4)_3OH$  and  $Ca_5(PO_4)_3F$  in water.
- A 0.050M  $H_2S$  solution contains 0.15M  $NiCl_2$  and 0.35M  $Hg(NO_3)_2$ . What pH is required to precipitate the maximum amount of  $HgS$  but none of the  $NiS$ ?  
 $K_{sp}$  of  $NiS = 3 \times 10^{-16}$   $K_{sp}$  of  $HgS = 2 \times 10^{-50}$

13. Most qualitative analysis schemes start with the separation of ion group 1,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ , by formation of the white solids  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , and  $\text{PbCl}_2$ . Develop a procedure for confirming the presence or absence of these ions from the following facts:
- $\text{PbCl}_2$  is soluble in hot water, but  $\text{AgCl}$  and  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  are not.
  - $\text{PbCrO}_4$  is yellow solid that is insoluble in hot water.
  - $\text{AgCl}$  forms colorless  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$  in aqueous  $\text{NH}_3$ .
  - When a solution containing  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  is acidified with  $\text{HCl}$ ,  $\text{AgCl}$  precipitates.
  - $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  forms an insoluble mixture of  $\text{Hg}(\text{l})$  (black) and  $\text{HgNH}_2\text{Cl}(\text{s})$  (white) in aqueous  $\text{NH}_3$ .
14. Silver iodide ( $\text{AgI}$ ) is used in place of silver chloride for the fastest photographic film because it is more sensitive to light and can therefore form an image in a very short exposure time. A silver iodide emulsion is prepared by adding 6.60L of 0.10M  $\text{NaI}$  solution to 1.50L of 0.080M  $\text{AgNO}_3$  solution at  $25^\circ\text{C}$ . Calculate the concentration of silver ion remaining in solution when the mixture comes to equilibrium and its chemical amount relative to the amount present initially.
15. The solubility of  $\text{CaCO}_3$  in water is about  $7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Show how one can calculate the solubility product of  $\text{BaCO}_3$  from this information and from the fact that when sodium carbonate solution is added slowly to a solution containing equimolar concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$ , no  $\text{CaCO}_3$  is formed until about 90% of the  $\text{Ba}^{2+}$  has been precipitated as  $\text{BaCO}_3$ .
16. The solubility products of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  are about  $10^{-36}$  and  $6\times 10^{-18}$ , respectively. Find the approximate pH range suitable for the separation of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by precipitation of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  from a solution initially 0.01M in each ion, as follows:
- (1) Calculate the lowest pH at which all but 0.1% of the  $\text{Fe}^{3+}$  will be precipitated as  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
  - (2) Calculate the highest pH possible without precipitation of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .
17. The two solids  $\text{CuBr}(\text{s})$  and  $\text{AgBr}(\text{s})$  are only very slightly soluble in water:  $K_{\text{sp,CuBr}} = 4.2\times 10^{-18}$  and  $K_{\text{sp,AgBr}} = 7.7\times 10^{-13}$ . Some  $\text{CuBr}(\text{s})$  and  $\text{AgBr}(\text{s})$  are both mixed into a quantity of water that is then stirred until it is saturated with respect to both solutes. Next, a small amount of  $\text{KBr}$  is added and dissolves completely. Compute the ration of  $[\text{Cu}^+]$  to  $[\text{Ag}^+]$  after the system reestablishes equilibrium.
18. The Mohr method is a technique for determining the amount of chloride ion in an unknown sample. It is based on the difference in solubility between silver chloride ( $\text{AgCl}$ ;  $K_{\text{sp}} = 1.6\times 10^{-10}$ ) and silver chromate ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ;  $K_{\text{sp}} = 1.9\times 10^{-12}$ ). In using this method, one adds a small amount of chromate ion a solution with unknown chloride concentration. By measuring the volume of  $\text{AgNO}_3$  added before the appearance of the red silver chromate, one can determine the amount of  $\text{Cl}^-$  originally present. Suppose we have a solution that is 0.100M in  $\text{Cl}^-$  and 0.00250M in  $\text{CrO}_4^{2-}$ . If we add 0.100M  $\text{AgNO}_3$  solution drop by drop, will  $\text{AgCl}$  or  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  precipitate first? When  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  first appears, what fraction of the  $\text{Cl}^-$  originally present remains in solution?

19. (1) Calculate the solubility of calcium oxalate ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) in 1.0M oxalic acid ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) at  $25^\circ\text{C}$ , using the two acid ionization constants for oxalic acid from Table 10.2 and the solubility product  $K_{\text{sp}} = 2.6 \times 10^{-9}$  for  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .
- (2) Calculate the solubility of calcium oxalate in pure water at  $25^\circ\text{C}$ .
- (3) Account for the difference between the results of (1) and (2).
20. Silver arsenate ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ) is a slightly soluble salt having a solubility product of  $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-22}$  at  $25^\circ\text{C}$  for the equilibrium  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{AsO}_4^{3-}(\text{aq})$
- (1) Calculate the molar solubility of silver arsenate in pure water at  $25^\circ\text{C}$ .
- (2) Calculate the molar solubility of silver arsenate in 0.10M  $\text{AgNO}_3$ .
21. An aqueous solution at  $25^\circ\text{C}$  is 0.10M in both  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions. We wish to separate the two kinds of metal ions by taking advantage of the different solubilities of their oxalates,  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  and  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ .
- (1) What is the highest possible oxalate ion concentration that allows only one solid oxalate salt to be present at equilibrium? Which ion is present in the solid— $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$ ?
- (2) What fraction of the less soluble ion still remains in solution under the conditions of part (1)?
22. The cations in an aqueous solution that contains 0.100M  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  and 0.0500M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  are to be separated by taking advantage of the difference in the solubilities of their iodides.  $K_{\text{sp},\text{PbI}_2} = 1.4 \times 10^{-8}$  and  $K_{\text{sp},\text{Hg}_2\text{I}_2} = 1.2 \times 10^{-28}$ . What should be the concentration of iodide ion for the best separation? In the “best” separation, one of the cations should remain entirely in solution and the other should precipitate as fully as possible.
23. What is the highest pH at which 0.10M  $\text{Fe}^{2+}$  will remain entirely in a solution that is saturated with  $\text{H}_2\text{S}$  at a concentration of  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10\text{M}$ ? At this pH, what would be the concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  in equilibrium with solid  $\text{PbS}$  in this solution?
24. What is the highest pH at which 0.050M  $\text{Mn}^{2+}$  will remain entirely in a solution that is saturated with  $\text{H}_2\text{S}$  at a concentration of  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10\text{M}$ ? At this pH, what would be the concentration of  $\text{Cd}^{2+}$  in equilibrium with solid  $\text{CdS}$  in this solution?
25. Consider a solution that is at  $\text{pH} = 1.00$  and contains 0.10M concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  ions. Consult Appendix G for relevant  $K_{\text{sp}}$  values.
- (1) As  $\text{NaOH}$  solution is added, which hydroxide precipitates first?
- (2) At what pH does this precipitation begin?
- (3) At what pH does the next ion begin to precipitate?
- (4) What is the concentration of the least soluble cation at the pH in (3)?
26. The solubility of many salts depends on the pH of the solution. Explain the pH effect using  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  as an example. Be sure to consider the solubility of the salt in both acidic and basic solutions. (HINT: Think of the solubility equilibrium in terms of Le Châtelier’s principle.)

## Chapter 6 The Oxidation-Reduction Reactions and Electrochemistry

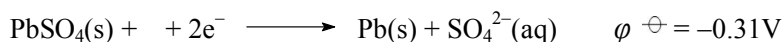
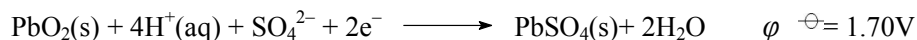
1. Assume that impure copper contains only iron, silver, and gold as impurities. After passage of 140A for 482.5s, the mass of the anode decreased by 22.260g and the cathode increased in mass by 22.01g. Estimate the % iron and % copper originally present.
2. Would  $\text{H}_2\text{O}_2$  behave as oxidant or reductant with respect to the following couples at standard concentrations? (1)  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  (2)  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$  (3)  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
3. Is tin(II) stable toward disproportionation in noncomplexing media?
4. Explain why aluminum metal cannot be produced by electrolysis of aqueous solutions of aluminum salts.

Explain why aluminum is produced by the electrolysis of a molten mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  rather than by electrolysis of molten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alone.

5. What reaction, if any, would be expected in the following experiments?
  - (1) Hg metal is shaken with 1.0M  $\text{AgNO}_3$  solution.
  - (2) Solid  $\text{AgCl}$  is shaken with 1.0M  $\text{FeCl}_2$  solution.
  - (3) 1.0M  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  solution is added to 1.0M  $\text{HBr}$  solution.
6. Calculate the potential of the cell  
 $\text{Pt} | \text{H}_2 (0.50\text{atm}) | \text{H}^+ (0.10\text{M}) || \text{MnO}_4^- (0.10\text{M}), \text{Mn}^{2+} (1.0\text{M}), \text{H}^+ (0.10\text{M}) | \text{Pt}$
7. Calculate the potential corresponding to the following cell:  
 $\text{Pt} | \text{Co}^{2+} (2.0\text{M}), \text{Co}^{3+} (0.010\text{M}) || \text{Cr}^{3+} (0.50\text{M}), \text{Cr}_2\text{O}_7^- (4.0\text{M}), \text{H}^+ (1.5\text{M}) | \text{Pt}$
8. For the cell  $\text{Pt} | \text{H}_2 (0.75\text{atm}) | \text{HCl} (0.25\text{M}) || \text{Sn}^{2+} (1.5\text{M}), \text{Sn}^{4+} (0.60\text{M}) | \text{Pt}$ 
  - (1) write the half-cell reactions
  - (2) write the cell reaction
  - (3) calculate the cell potential
  - (4) calculate the ratio of concentrations of tin(II) to tin(IV) which would cause the potential to be zero.
9. An excess of liquid mercury was added to an acidified solution of  $1.00 \times 10^{-3}\text{M}$   $\text{Fe}^{3+}$ . It was found that only 4.6% of the iron remained as  $\text{Fe}^{3+}$  at equilibrium at  $25^\circ\text{C}$ . Calculate  $\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\ominus$ , assuming that the only reaction that occurred was  $2\text{Hg} + 2\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$
10. Given the reaction  $2\text{M} + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{M}^{3+} + 3\text{H}_2$ , for which  $\Delta H_{298}^\ominus = -12.55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , the entropies are  $27.20\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for M,  $-92.88\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for  $\text{M}^{3+}$ ,  $130.54\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for  $\text{H}_2$ , and  $-41.84\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for  $\text{H}^+$ .  $\Delta_r G_m^\ominus$  for  $\text{H}^+$  is 0.00. Calculate
  - (1) the standard free energy of formation of  $\text{M}^{3+}$
  - (2)  $\varphi_{\text{M}^{3+}/\text{M}}^\ominus$  for the half-reaction  $\text{M}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{M}$
11. From the data of  $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus = -0.17\text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0.522\text{V}$ , calculate the standard free energy

change for the reaction  $\text{Cu}^+ + \text{I}^- \longrightarrow \text{CuI}$

12. Consider the following half-reactions:



- (1) Calculate the value of  $\varphi^{\ominus}$  for the cell.
  - (2) Calculate the voltage generated by the cell if  $[\text{H}^+] = 0.10\text{M}$  and  $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.0\text{M}$ .
  - (3) What voltage is generated by the cell when it is at chemical equilibrium?
13. Beginning with the half-reaction  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^{\ominus} = +1.23\text{V}$   
 show that  $\varphi^{\ominus} = +0.40\text{V}$  at  $25^\circ\text{C}$  for the half-reaction  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$   
 ( Hint: Write the Nernst equation for the first half-reaction, and use the expression for  $K_w$  to get the Nernst equation for the second half-reaction. )
14. The physiologic properties of chromium depend on its oxidation state. Chromium(III) ion is essential for an enzyme cofactor called the glucose tolerance factor. Chromium deficiency gives symptoms similar to diabetes. The chromium(VI) ion, on the other hand, is toxic and a potent carcinogen. This is mainly a result of the strength of chromium(VI) as an oxidizing agent.

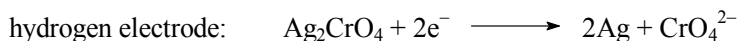
- (1) Consider the half-reaction



Note:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  is a solid. Using the Nernst equation, calculate the potential for this half-reaction at  $25^\circ\text{C}$ , where  $\text{pH} = 7.40$  and  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-6}\text{M}$

- (2) In acidic solution chromium(VI) exists as  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Calculate the potential at  $25^\circ\text{C}$  for the half-reaction  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^{\ominus} = +1.33\text{V}$   
 under conditions where  $\text{pH} = 2.00$  and  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-6}\text{M}$
15. A chemist wishes to determine the concentration of  $\text{CrO}_4^{2-}$  electrochemically. A cell is constructed consisting of a saturated calomel electrode ( $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\ominus} = +0.240\text{V}$ ) and a silver wire coated with  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

The  $\varphi^{\ominus}$  value for the following half-reaction is  $+0.446\text{V}$  with respect to the standard hydrogen electrode:



- (1) Calculate  $\varepsilon_{\text{cell}}$  and  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  at  $25^\circ\text{C}$  for the cell reaction when  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0\text{mol/L}$
  - (2) Write the Nernst equation for the cell.
  - (3) If the coated silver wire is placed in a solution at  $25^\circ\text{C}$  in which  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5}\text{M}$ , what is the expected cell potential?
  - (4) The measured cell potential at  $25^\circ\text{C}$  is  $0.504\text{V}$  when the coated wire is dipped into a solution of unknown  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ . What is the  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  for this solution?
16. The measurement of pH using a glass electrode obeys the Nernst equation. The typical

response of a pH meter at 25°C is given by the equation  $\varphi_{\text{meas}} = \varphi_{\text{ref}} + 0.05916\text{pH}$

where  $\varphi_{\text{ref}}$  contains the potential of the reference electrode and all other potentials that arise in the cell that are not related to the hydrogen ion concentration. Assume that  $\varphi_{\text{ref}} = +0.250\text{V}$  and that  $\varphi_{\text{meas}} = +0.480\text{V}$ .

- (1) What is the uncertainty in the values of pH and  $[\text{H}^+]$  if the uncertainty in the measured potential is  $\pm 1\text{mV}$  ( $\pm 0.001\text{V}$ )?
  - (2) To what accuracy must the potential be measured for the uncertainty in pH to be  $\pm 0.02\text{pH}$  unit?
17. The measurement of  $\text{F}^-$  ion concentration by ion selective electrodes at 25°C obeys the equation  $\varphi_{\text{meas}} = \varphi_{\text{ref}} - 0.05916\lg[\text{F}^-]$
- (1) For a give solution,  $\varphi_{\text{meas}}$  is  $+0.4462\text{V}$ . If  $\varphi_{\text{ref}}$  is  $+0.2420\text{V}$ , what is concentration of  $\text{F}^-$  in the solution?
  - (2) Hydroxide ion interferes with the measurement of  $\text{F}^-$ . Taking this into account, the response of a fluoride electrode is  $\varphi_{\text{meas}} = \varphi_{\text{ref}} - 0.05916\lg([\text{F}^-] + k[\text{OH}^-])$  where  $k = 1.00 \times 10^1$  and is called the selectivity factor for the electrode response. Calculate  $[\text{F}^-]$  for the data in part (1) if the pH is 9.00. What is the percentage error introduced in the  $[\text{F}^-]$  if the hydroxide interference is ignored?
  - (3) For the  $[\text{F}^-]$  in part (2), what is the maximum pH such that  $[\text{F}^-] / k[\text{OH}^-] = 50$ ?
  - (4) At low pH,  $\text{F}^-$  is mostly converted to HF. The fluoride electrode does not respond to HF. What is the minimum pH at which 99% of the fluoride is present as  $\text{F}^-$  and only 1% is present as HF?
  - (5) Buffering agents are added to solutions containing fluoride before making measurements with a fluoride selective electrode. Why?
18. The overall reaction in the lead storage battery is
- $$\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2\text{(s)} + 2\text{H}^+\text{(aq)} + 2\text{HSO}_4^-\text{(aq)} \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O(l)}$$
- (1) Calculate  $\varepsilon$  at 25°C for this battery when  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 4.5\text{M}$ , that is,  $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] = 4.5\text{M}$ . At 25°C,  $\varepsilon^\ominus = +2.04\text{V}$  for the lead storage battery.
  - (2) For the cell reaction,  $\Delta_r H_m^\ominus = -315.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\Delta_r S_m^\ominus = -263.5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Calculate  $\varepsilon^\ominus$  at  $-25^\circ\text{C}$ .
  - (3) Calculate  $\varepsilon$  at  $-25^\circ\text{C}$  when  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 4.5\text{M}$
19. Calculate the potential of each of the cells (ignore activity coefficient corrections, but note that one of the half-cells is a standard reference electrode):
- (1)  $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4 (0.01\text{M}) \parallel \text{KCl (satd)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} \mid \text{Hg}$
  - (2)  $\text{Pt} \mid \text{FeCl}_3 (0.01\text{M}), \text{FeCl}_2 (0.002\text{M}) \parallel \text{KCl (3.5M)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag}$
  - (3)  $\text{Pt} \mid \text{CrCl}_3 (0.1\text{M}), \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (0.001\text{M}), \text{HCl (0.001M)} \parallel \text{KCl (3.5M)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag}$
20. If the standard potential for the reduction of  $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{(s)}$  to  $\text{SbO}^+$  in acid solution is  $+0.60\text{V}$  and the standard potential for the reduction of  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  to  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{(s)}$  in basic solution is  $-0.13\text{V}$ , what



is the solubility product constant,  $K_{sp} = [\text{SbO}^+][\text{OH}^-]$ ? What is the pH of a saturated solution of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  at 298K?

## Chapter 7 The Atomic Structure

- Using Slater's rules calculate the effective nuclear charge for:
  - 3s electron in chlorine
  - 3d electron in cobalt
  - 4s electron in calcium
- Without reference to the periodic table, indicate which atom in each of the following pairs (atomic numbers given) would be expected to have the higher ionization potential:
  - 56 and 88;                      (2) 6 and 7                      (3) 8 and 16;
  - 12 and 13. Explain the bases for your choices.
- Without referring to a periodic chart, describe the most probable ground-state configuration of elements with the following atomic numbers: (1) 29; (2) 17; (3) 57; (4) 63; (5) 39.
- Element 46 has a first ionization potential of 8.33eV, while element 47 has a first ionization potential of 7.57eV. Discuss these observations without recourse to a periodic table.
- What is the frequency of light emitted when an electron drops from  $n = 3$  to  $n = 1$ ? From  $n = 6$  to  $n = 2$ ?
- Write out the electron configurations for the following elements. Determine the number of unpaired electrons in the ground state.
 

${}_6\text{C}$	${}_8\text{O}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{64}\text{Gd}$	${}_{75}\text{Re}$
----------------	----------------	-------------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------
- Which has the higher ionization energy: Li or Cs? Li or F? Cs or F? F or I?
- Which has the higher electron affinity: C or F? F or I? Te or I?
- In the hydrogen atom the 3s and 3p, orbitals have identical energies, but in the chlorine atom the 3s orbital lies at a considerably lower energy than the 3p. Explain.
- Assign the correct values for the quantum numbers  $n$ ,  $l$ , and  $m_l$ , for the following orbitals:  $2p_z$ ,  $3d_z^2$ ,  $4s$ .
- Describe briefly the contribution to the present theory of atomic structure made by each of the following: (1) Bohr; (2) de Broglie; (3) Heisenberg; (4) Pauli; (5) Schrödinger.
- Suppose a particle has four quantum numbers such that the permitted values are those given below. How many particles could be fitted into the  $n = 1$  shell? Into the  $n = 2$  shell? Into the  $n = 3$  shell?

These quantum numbers apply to protons and neutrons in atomic nuclei. Explain the stability of  ${}_2^4\text{He}$ ,  ${}_8^{16}\text{O}$ , and  ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ .

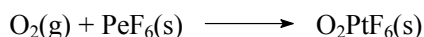
$n$ : 1, 2, 3, …

$l$ :  $(n-1)$ ,  $(n-3)$ ,  $(n-5)$ , … but no negative number

$m_l$ :  $(l + \frac{1}{2})$  或  $(l - \frac{1}{2})$  if the latter is not negative

$m_s$ :  $-m_l$  in integral steps to  $+m_l$

13. If there were three possible values ( $-\frac{1}{2}, 0, +\frac{1}{2}$ ) for the spin magnetic quantum number  $m_s$ , how many elements would there be in the second period of the periodic table? (Quantum numbers  $n, l$ , and  $m_l$  are defined as usual.) Construct a periodic table showing the first 54 elements in such a hypothetical situation.
14. Select from each of the following groups the one which has the largest radius:  
 (1) Co,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$       (2)  $\text{S}^{2-}$ , Ar,  $\text{K}^+$       (3) Li, Na, Rb      (4) C, N, O  
 (5) Ne, Na, Mg      (6) La, Lu      (7) Cu, Ag, Au      (8) Ba, Hf
15. Explain why the first ionization potential for copper is higher than that for potassium, whereas the second ionization potentials are in the reverse order.
16.  $\text{PtF}_6$  is a powerful oxidizing agent, capable of effecting the following reaction:



Compare the first ionization energy of  $\text{O}_2$  (12.5eV) with those of the noble gases. Which, if any, of the noble gases might undergo a comparable reaction with  $\text{PtF}_6$ ?

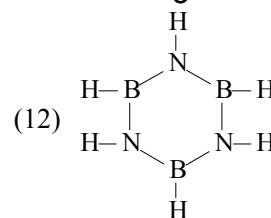
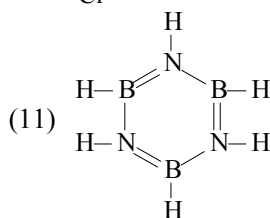
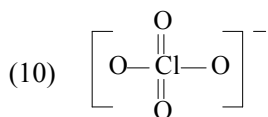
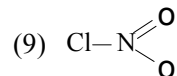
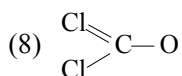
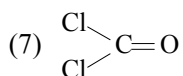
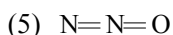
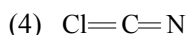
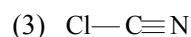
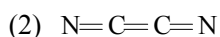
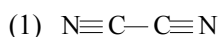
Table	Ionization Energies of Noble Gases					
Gas	helium	neon	argon	krypton	xenon	radon
$IE(\text{eV})$	24.46	21.47	15.68	13.93	12.08	10.07

17. Which of the following gas-phase reactions can proceed spontaneously?
- $$\text{Kr} + \text{He}^+ \longrightarrow \text{Kr}^+ + \text{He}$$
- $$\text{Si} + \text{Cl}^+ \longrightarrow \text{Si}^+ + \text{Cl}$$
- $$\text{Cl}^- + \text{I} \longrightarrow \text{I}^- + \text{Cl}$$
18. Using Slater's rules, estimate the second ionization energies of Na and Mg, and the 1s binding energy of Ne.
19. Assume that we are in another universe with different physical laws. Electrons in this universe are described by four quantum numbers with meanings similar to those we use. We will call these quantum numbers  $p, q, r$ , and  $s$ . The rules for these quantum numbers are
- $p = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$
- $q$  takes on odd integer values and  $q \leq p$
- $r$  takes on all even integer values from  $-q$  to  $+q$ . (Zero is considered an even number.)
- $s = +\frac{1}{2}$  or  $-\frac{1}{2}$
- Sketch what the first three periods of the periodic table might look like in this universe.
  - How many electrons can have  $p = 3$ ?
  - How many electrons can have  $p = 4, q = 3, r = 2$ ?
  - How many electrons can have  $p = 4, q = 3$ ?
  - How many electrons can have  $p = 3, q = 0, r = 0$ ?
  - What are the possible values of  $q$  and  $r$  for  $p = 5$ ?

- (7) How many electrons can have  $p = 6$ ?
20. While Mendeleev predicted the existence of several undiscovered elements, he did not predict the existence of the noble gases, the lanthanides, or the actinides. Propose reasons why Mendeleev was not able to predict the existence of the noble gases.

## Chapter 8 The Chemical Bond and Molecular Structures

- Draw Lewis structure for  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HONH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{SnH}_4$
- Draw Lewis structure, including formal charges, for  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$
- Consider the isometric NON molecule for  $\text{NNO}(\text{N}_2\text{O})$  molecule. Would you expect it to be more stable or less stable than  $\text{NO}$ ? Why? Why does  $\text{CO}_2$  have the  $\text{OCO}$  arrangement rather than  $\text{COO}$ ?
- The cyanate ion,  $\text{OCN}^-$ , forms a stable series of salts, but many fulminates,  $\text{CNO}^-$ , are explosive. Explain.
- Which S–N bonds in the seven-membered ring of  $\text{S}_4\text{N}_3^+$  ( $\overline{\text{S}-\text{S}-\text{N}-\text{S}-\text{N}-\text{S}-\text{N}}$ ) would you expect to be the shortest?
- Which S–N bonds in the six different resonance structures of  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}^+$  ion would you expect to be shortest?
- Write resonance structures for the phenolate ion,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ .
- By completing the following structures, adding unshared electron pairs when necessary, evaluate the formal charges.

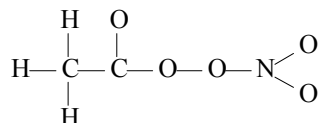


- Deduce the geometry and the type of hybrid orbitals on the central atom. Please diagram the electronic structure of  
 (1)  $\text{I}_3^-$  (2)  $\text{ClO}_3^-$  (3)  $\text{ClO}_3^+$  (4)  $\text{F}_2\text{SeO}$  (5)  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$  (6)  $\text{HCN}$  (7)  $\text{XeO}_4^{2-}$  (8)  $\text{BrF}_3$
- Give a molecular orbital description for the molecule  $\text{SN}$ .
- Explain the observations the bond length in  $\text{N}_2^+$  is  $0.02\text{\AA}$  greater than in  $\text{N}_2$ , while the bond length in  $\text{NO}^+$  is  $0.09\text{\AA}$  less than in  $\text{NO}$ .
- Is the  $\text{HHe}$  molecule apt to be stable toward dissociation into atoms? Give two hydrogen atoms and two helium atoms, which one of the following combinations (if any) has the lowest

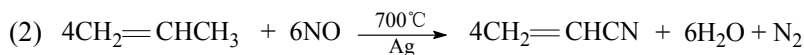
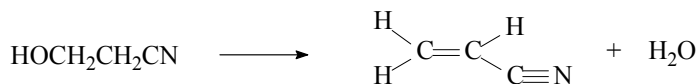
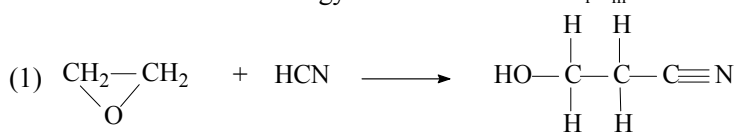
energy?

- (1) 2HHe      (2) H<sub>2</sub> + He<sub>2</sub>      (3) He<sub>2</sub> + 2H      (4) H<sub>2</sub> + 2He      (5) 2H + 2He

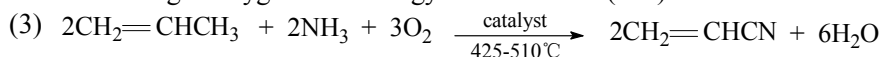
13. Show that if two atoms bond along their z axes, the various d orbitals can combine to form  $\sigma$ ,  $\pi$ , or  $\delta$  type molecular orbitals.
14. For each of the following species, indicate the bond order and the number of unpaired electrons: NeO<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CN<sup>+</sup>, BN, SiF<sup>+</sup>, NO<sup>-</sup>, PCl, I<sub>2</sub><sup>+</sup>, NeH<sup>+</sup>.
15. Explain the fact that (SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N is a much weaker base than (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N.
16. The HF<sub>2</sub><sup>-</sup> ion exists in the solid state and also in liquid HF solutions, but not in dilute aqueous solutions. Explain.
17. Which one in each of the following pairs is expected to exhibit hydrogen bonding?  
 (1) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH and CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>      (2) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>SH      (3) CH<sub>3</sub>OH and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N
18. Which of the following is expected to have the highest melting point: PH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N? Explain.
19. In which molecule is the van der Waals force likely to be the most important in determining the melting point and boiling point: ICl, Br<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S, CO.
20. Peroxyacetyl nitrate, or PAN, is a product of photochemical smog. Write Lewis structures, including resonance structures, for PAN. The skeletal arrangement of atoms is



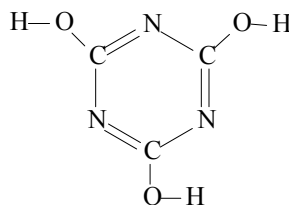
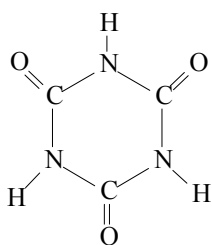
21. Three processes that have been used for the industrial manufacture of acrylonitrile, an important chemical used in the manufacture of plastics, synthetic rubber, and fibers, are shown below. Use bond energy values to estimate  $\Delta_r H_m^\ominus$  for each of the reactions.



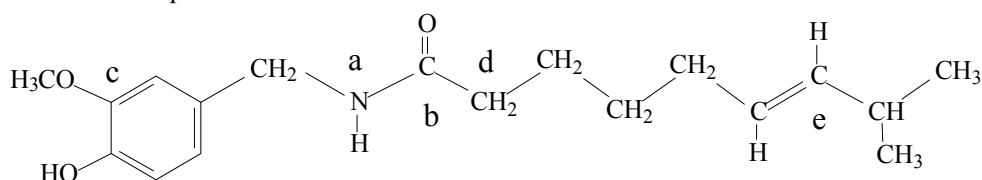
The nitrogen-oxygen bond energy in nitric oxide (NO) is 630 kJ·mol<sup>-1</sup>



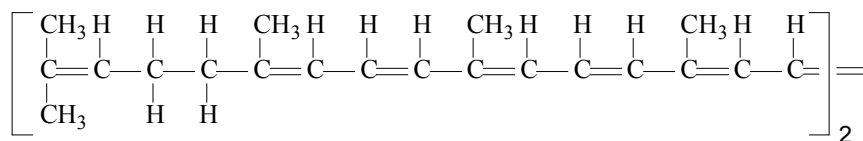
- (4) Is the elevated temperature noted in parts (2) and (3) needed to provide energy to endothermic reactions?
22. Two structures can be drawn for cyanuric acid:



- (1) Are these two resonance structures of the same molecule?
  - (2) Give the hybridization of the carbon and nitrogen atoms in each structure.
  - (3) Use bond energies to predict which form is more stable, that is, which contains the strongest bonds?
23. The hot taste of chili peppers results from the presence of capsaicin. Humans are very sensitive to this substance and can detect 10 parts per million of capsaicin in food. The structure of capsaicin is

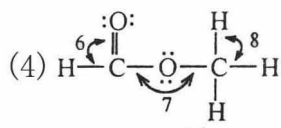
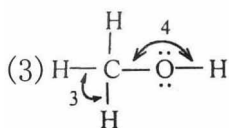
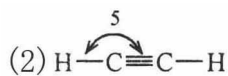
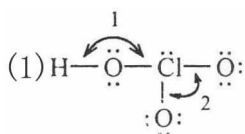


- (1) What is the hybridization of the nitrogen atom?
  - (2) How many carbon atoms are  $sp$ ,  $sp^2$ , and  $sp^3$  hybridized?
  - (3) What are the values of the bond angles marked a through e ?
  - (4) How many  $\pi$  bonds are in the molecule?
  - (5) Are all the carbon atoms in capsaicin in the same plane?
24. The red color of tomatoes is due to the presence of the compound lycopene

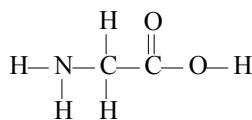


Note: The right half of lycopene is just the reverse of the left half (shown)?

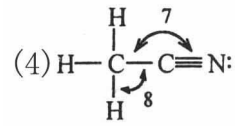
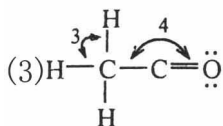
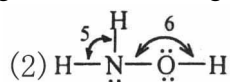
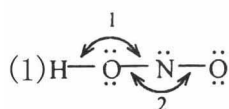
- (1) How many carbon atoms are  $sp^3$  hybridized,  $sp^2$  hybridized?
  - (2) How many bonds are there between carbon atoms in the entire molecule?
25. Using the molecular orbital model, write electron configurations for the following diatomic species and calculate the bond orders which ones are paramagnetic?
- (1)  $H_2$  (2)  $B_2$  (3)  $F_2$  (4)  $CN^+$  (5)  $CN$  (6)  $CN^-$  (7)  $N_2$  (8)  $N_2^+$  (9)  $N_2^-$
26. Give the approximate values for the indicated bond angles in the following molecules.



27. The three species  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{NH}_4^+$  have  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  bond angles of  $105^\circ$ ,  $107^\circ$  and  $109^\circ$ , respectively. Explain this variation in bond angles.
28. Predict the trend in F(axial)-A-F(equatorial) bond angle in the following  $\text{AF}_n$  molecules:  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_4$  and  $\text{ClF}_3$ .
29. Consider the Lewis structure for glycine, the simplest amino acid:

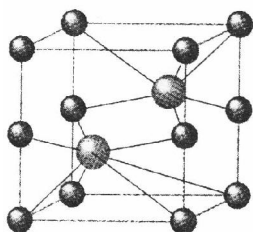


- (1) What are the approximate bond angles about each of the two carbon atoms, and what are the hybridizations of the orbitals on each of them?
  - (2) What are the hybridizations of the orbitals on the two oxygens and the nitrogen atom, and what are approximate bond angles at the nitrogen?
  - (3) What is the total number of  $\sigma$  bonds in the entire molecule, and what is the total number of  $\pi$  bonds?
30. Give approximate values for the indicated bond angles in the following molecules:

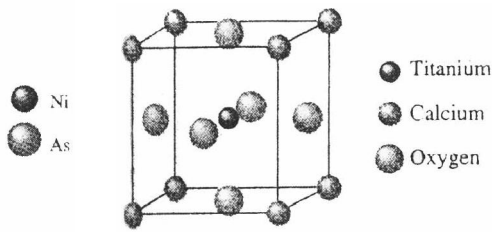


31. Give the electron-pair and molecular geometries for the following species:
- (1)  $\text{ClO}_2^-$     (2)  $\text{SO}_3$     (3)  $\text{PCl}_3$     (4)  $\text{BH}_4^-$     (5)  $\text{SO}_3^{2-}$     (6)  $\text{ICl}_3$
32. Give the electron-pair and molecular geometries for the following molecules and ions:
- (1)  $\text{CO}_3^{2-}$     (2)  $\text{SCl}_2$     (3)  $\text{ClO}_3^-$     (4)  $\text{PF}_6^-$     (5)  $\text{ICl}_2^-$     (6)  $\text{TeF}_4$
33. Iridium (Ir) has a face-centered cubic unit cell with an edge length of 383.3 pm. The density of iridium is  $22.61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Use these data to calculate a value for Avogadro's number.
34. Tungsten metal, which has the highest melting point of all the elements except for carbon, exists in a body-centered cubic structure. The atomic radius of tungsten is 139 pm. Calculate the density of solid tungsten.

35. The ionic radius of gold is 144pm, and the density is  $19.32\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Does elemental gold have a face-centered cubic structure or a body-centered cubic structure?
36. The unit cell for nickel arsenide is shown below. What is the formula of this compound?



(Exerc. 36)

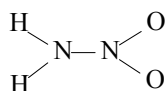


(Exerc. 37)

37. Perovskite is a mineral containing calcium, titanium, and oxygen. Two different representations of of unit cell are shown below. Show that both these representations give the same formula and the same number of oxygen atoms around each titanium atom.
38. Metallic gold crystallizes in the face-centered cubic lattice. The length of the cubic unit is  $a = 4.070\text{\AA}$ .
- (1) What is the closest distance between gold atoms?
  - (2) How many “nearest neighbors” does each gold atom have at the distance calculated in (1)?
  - (3) What is the density of gold?
  - (4) Prove that the packing factor of gold, the fraction of the total volume occupied by the atoms themselves, is 0.74.
39. Iron crystallizes in several modifications. At about  $910^\circ\text{C}$ , the body-centered cubic  $\alpha$  form under goes a transition to the face-centered cubic  $\gamma$  form. Assuming that the distance between nearest neighbors is the same in the two forms at the transition temperature, calculate the ratio of the density of  $\gamma$  iron to that of  $\alpha$  iron at the transition temperature.
40. The ZnS zinc blende structure is cubic. The unit cell may be described as a face-centered sulfide ion sublattice with zinc ions in the centers of alternating minicubes made by partitioning the main cube into 8 equal part.
- (1) How many nearest neighbors does each  $\text{Zn}^{2+}$  have?
  - (2) How many nearest neighbors does each  $\text{S}^{2-}$  have?
  - (3) What angle is made by the lines connecting any  $\text{Zn}^{2+}$  to any two of its nearest neighbors?
  - (4) What minimum  $r_+/r_-$  ratio is needed to avoid anion-anion cactact, if closest cation-anion pairs are assumed to touch?
41. It has been suggested that a compound of formula  $\text{C}_{12}\text{B}_{24}\text{N}_{24}$  might exist and have a structure like that of  $\text{C}_{60}$  (buckminsterfullerene).
- (1) Explain the logic of this suggestion by comparing the number of vvalence electrons in  $\text{C}_{60}$  and  $\text{C}_{12}\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ .

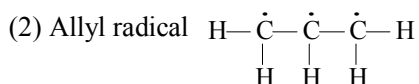
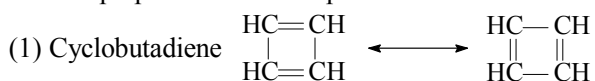
- (2) Propose the most symmetric pattern of C, B, and N atoms in  $C_{12}B_{24}N_{24}$  to occupy the 60 atom sites in the buckminsterfullerene structure. Where could the double bonds be placed in such a structure?
42. (1) The ionization energy of molecular hydrogen ( $H_2$ ) is *greater* than that of atomic hydrogen (H), but that of molecular oxygen ( $O_2$ ) is *lower* than that of atomic oxygen (O). Explain. (*Hint*: Think about the stability of the molecular ion that forms in relation to bonding and antibonding electrons.)
- (2) What prediction would you make for the relative ionization energies of atomic and molecular fluorine (F and  $F_2$ )?

43. According to recent spectroscopic results, nitramide



is a nonplanar molecule. It was previously thought to be planar.

- (1) predict the bond order of the N—N bond in the nonplanar structure.
- (2) if the molecule really were planar after all, what would be the bond order of the N—N bond?
44. *trans*-Tetrazene ( $N_4H_4$ ) consists of a chain of four nitrogen atoms with each of the two end atoms bonded to hydrogen atoms. Use the concepts of steric number and hybridization to predict the overall geometry of the molecule. Give the expected structure of *cis*-tetrazene.
45. The pyridine molecule ( $C_5H_5N$ ) is obtained by replacing one C—H group in benzene with a nitrogen atom. Because nitrogen is more electronegative than the C—H group, orbitals with electron density on nitrogen are lower in energy. How do you expect the  $\pi$  molecular orbitals and energy levels of pyridine to differ from those of benzene?
46. For each of the following molecules, construct the  $\pi$  molecular orbitals from the  $2p_z$  atomic orbitals perpendicular to the plane of the carbon atoms.



Indicate which, if any, of these orbitals have identical energies on the basis of symmetry considerations. Show the number of electrons occupying each  $\pi$  molecular orbital in the ground state, and indicate whether either or both of the molecules are paramagnetic. (*Hint*: Refer to Figures 16.26 and 16.27)

47. Sulfate becomes bound to four  $Al(CH_3)_3$ , fragments in the dianion  $[Al_4(CH_3)_{12}SO_4]^{2-}$ . (See R. D. Rogers and J. L. Atwood, *Organometallic*, **1984**, 3, 271-274.) Using the bond angles and

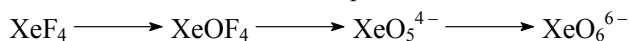


lengths as a guide, decide if the  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  groups alter the  $\text{SO}_4^{2-}$  group significantly upon formation of the  $[\text{Al}_4(\text{CH}_3)_{12}\text{SO}_4]^{2-}$  product. Explain.

48. The compound  $\text{SnCl}_2$  can serve either as a Lewis acid (electron-pair acceptor) or as a Lewis base (electron-pair donor). In fact, it can do both, simultaneously. (See C. C. Hsu and R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 110-119.) Draw a Lewis diagram for  $\text{SnCl}_2$ . Give an example where the Sn atom serves as (1) an electron-pair donor, (2) an electron-pair acceptor, and (3) both a donor and an acceptor. In each of these cases, list the occupancy and the hybridization at the Sn atom. Is there a change in either hybridization or geometry when  $\text{SnCl}_2$  serves as a Lewis base or a Lewis acid?

## Chapter 9 Group VIII s and p Elements

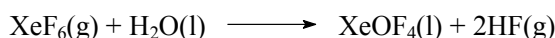
- When xenon tetrafluoride undergoes alkaline hydrolysis the following species have been isolated or postulated to exist in the reaction sequence.



Give the geometrical arrangement of the atoms in each xenon-containing species.

- Without recourse to structural data, predict the geometry of the following species:  
 (1)  $\text{XeF}_3^+$  ; (2)  $\text{F}_3\text{XeO}$  ; (3)  $\text{XeF}_8^{2-}$  ; (4)  $\text{XeF}_5^+$  ; (5)  $\text{XeOTeF}_5^+$  ; (6)  $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$
- Using simple molecular-orbital theory discuss the bonding in the species  $\text{XeF}^+$  which is postulated to exist in compounds of the type  $\text{XeF}_2 \cdot \text{AsF}_5$ .
- Discuss the possible Lewis acid-base chemistry of  $\text{XeF}_4\text{O}$ .
- Solutions of  $\text{XeF}_6$  in anhydrous HF conduct an electric current. Suggest a possible mechanism for the ionization process and give the structure of these ions.
- Write balanced equations for the reactions of water with  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ , and  $\text{XeF}_6$ .
- Write an equation for the reduction of  $\text{XeO}_3$  by  $\text{I}^-$  in acid solutions to give Xe.
- Write balanced equations for
  - The oxidation of  $\text{HXeO}_4^-$  by ozone.
  - The reduction of  $\text{XeO}_3$  by  $\text{I}^-$  in acid solution to give Xe.
  - Oxidation of HCl by  $\text{XeF}_2$ .
  - oxidation of  $\text{Ce}^{3+}$  by  $\text{XeF}_2$ .
  - synthesis of  $[\text{XeF}^+][\text{SbF}_6^-]$ .
- Why is argon (thermal conductivity  $0.017 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at  $0^\circ\text{C}$ ) more commonly used as a thermal insulation layer in glass windows than xenon (thermal conductivity  $0.005 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at  $0^\circ\text{C}$ )?
- What are the unusual features of liquid helium?
- Abright green ion,  $\text{Xe}_2^+$ , has been identified. Suggest the bond order for this ion, showing your reasoning.
- Bartlett's noble gas compound is now known to contain the  $\text{XeF}^+$  ion. Construct the electron-dot formula for this ion. By comparison with interhalogen chemistry, would this ion be predicted to exist?
- What are the key thermodynamic factors in the formation of xenon-fluorine compounds?
- For the formation of xenon tetrafluoride,  $\Delta G_f^\ominus = -121.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\Delta H_f^\ominus = -261.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Determine the value for the standard entropy of formation of this compound. Why do you expect the sign of the entropy change to be negative?
- Construct an electron-dot structure for  $\text{XeF}_4$  with a xenon-oxygen (1) single bond; (2) double bond. Decide which is more significant on the basis of formal charge.
- It is possible to prepare a series of compounds of formula  $\text{MxeF}_7$ , where M is an alkali metal ion. Which alkali metal ion should be used in order to prepare the most stable compounds?

17. Suggest an explanation why xenon forms compounds with oxygen in the +8 oxidation stage but with fluorine only up to an oxidation state of +6.
18. Xenon oxotetrafluoride (XeOF<sub>4</sub>) is a liquid at room temperature. It can be prepared by the controlled hydrolysis of xenon hexafluoride:



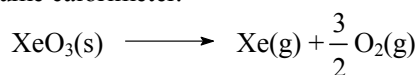
The standard enthalpies of formation of the noble-gas compounds in this reaction are

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{XeF}_6(\text{g})) = -298 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{XeOF}_4(\text{l})) = +148 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calculate  $\Delta_r H_m^\ominus$  for the hydrolysis reaction. Use Appendix D for additional data.

19. The energy of explosion of XeO<sub>3</sub>(s) into its gaseous elements was measured in a constant-volume calorimeter.



- (1) A  $2.763 \times 10^{-4}$  mol sample released 112 J of heat when it was exploded. Calculate the standard energy of formation ( $\Delta_f E_m^\ominus$ ) of XeO<sub>3</sub>(s).
- (2) Will the standard enthalpy of formation of XeO<sub>3</sub>(s) be larger or smaller than your answer to part (1)?
20. The following standard reduction potentials have been measured for the oxides of xenon in acidic aqueous solution:
- $$\text{H}_4\text{XeO}_6(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{XeO}_3(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \varphi^\ominus = +2.36\text{V}$$
- $$\text{XeO}_3(\text{aq}) + 6\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{Xe}(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \varphi^\ominus = +2.12\text{V}$$
- (1) Would you classify perxenic acid (H<sub>4</sub>XeO<sub>6</sub>) as an oxidizing agent or as a reducing agent?
- (2) In the preceding, XeO<sub>3</sub> acts as an oxidizing agent in one half-reaction and as a reducing agent in the other. At pH = 0, is XeO<sub>3</sub> stronger as an oxidizing agent or as a reducing agent?
- (3) Is XeO<sub>3</sub> stable with respect to disproportionation to Xe(g) and H<sub>4</sub>XeO<sub>6</sub>(aq) in acidic aqueous solution?
21. Consider the work by J. L. Huston, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 685-688
- (1) Write a plausible sequence of reactions for the hydrolysis of XeF<sub>4</sub> in excess water.
- (2) Explain Reactions 1, 2, 4, 11, 12, 16, and 17 in terms of the Lux-Flood definition of acids and bases. Identify the acid and base in each reaction.
- (3) Prepare an order of base strength for each of the bases featured in the reactions of (2).
22. Consider the series of papers by N. Bartlett et al., *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1713, 1717, 1722.
- (1) Explain how each of the following adducts may be considered to arise from fluoride ion transfer to give ionic compounds with weak F<sup>-</sup> bridges in the solid state: (i) XeF<sub>4</sub>·2SbF<sub>5</sub>; (ii) XeF<sub>2</sub>·RuF<sub>5</sub> and XeF<sub>4</sub>·RuF<sub>5</sub>; (iii) XeF<sub>4</sub>·SbF<sub>5</sub> and XeF<sub>4</sub>·2SbF<sub>5</sub>; and (iv) XeOF<sub>4</sub>·SbF<sub>5</sub> and XeOF<sub>4</sub>·2SbF<sub>5</sub>.
- (2) Describe the geometries (ignoring the weak F<sup>-</sup> bridges) of the cations in the compounds of (1). Use the AB<sub>x</sub>E<sub>y</sub> classification, and pay close attention to the positions of the lone electron pairs.

(3) Do the oxygen atoms in  $\text{XeOF}_3^+$  and  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  prefer equatorial or axial positions?

## Chapter 10 Group I and II s Elements

1. Explain why the gaseous diatomic molecule  $\text{Be}_2$  is unstable, whereas solid Be is stable with  $\Delta H_{\text{m,atom}} \cong 332.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
2. Magnesium oxide and sodium fluoride are isoelectronic and have the same crystal structure as NaCl. Explain the observation that MgO is nearly twice as hard as NaF and has a much higher melting point than NaF (2800°C compared to 993°C).
3. The internuclear distances in gas-phase ionic molecules are considerably smaller than those in the corresponding crystals. For example, the internuclear distance in  $\text{NaCl}(\text{g})$  is 2.3606 Å, whereas in  $\text{NaCl}(\text{s})$  the shortest Na-Cl distance is 2.814 Å. Explain why this should be so when the binding energy is larger in the crystal.
4. Hydrogen is considered to be the first member of Group VII in some periodic classifications. Discuss the basis for this decision.
5. Assuming lithium hydride to be an ionic substance, derive an expression for the electron affinity of hydrogen using a suitable energy cycle.
6. In the light of the discussion in Problem 4, why is the bond energy for hydrogen ( $431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) much greater than that of the halogens ( $\text{F}_2$ ,  $155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{Cl}_2$ ,  $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{Br}_2$ ,  $192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{I}_2$ ,  $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )?
7. The normal oxide of beryllium,  $\text{BeO}$ , can be volatilized to give a species in the vapor phase with the molecular formula  $\text{BeO}$ .
  - (1) Assuming that the atomic orbitals for the beryllium and oxygen are of equal energy, discuss the bonding in the species  $\text{BeO}(\text{g})$  using simple, molecular-orbital theory.
  - (2) Discuss the bonding in the species  $\text{BeO}(\text{g})$  using the correct relative order for the energies of the atomic orbitals.
  - (3) Discuss the bonding in the species  $\text{BeO}(\text{g})$  using valence-bond arguments.
8. Discuss the factors which make lithium fluoride, carbonate, and phosphate markedly less soluble in water than the corresponding compounds formed by the other alkali metals.
9. Vapors of the alkali metals contain  $\sim 1\%$  diatomic molecules. Discuss the bonding in such molecules. Why do their dissociation energies decrease with increasing Z?
10. Why is the stability constant for the 1:1 complex by  $\text{K}^+$  with  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  much larger than the values for other  $\text{M}^+$  ions?
11. What would happen if you electrolyzed tetraethylammonium chloride under the same conditions as NaCl in aqueous solution and in a melt?
12. What happens when increasing amounts of sodium are dissolved in liquid ammonia? Explain the phenomena.
13. Beryllium readily forms a compound of stoichiometry  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_6$ . Write a likely structure

for this compound?

14. Why do you think the usual coordination numbers of  $\text{Be}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  are 4 and 6, respectively.
15. which H-bond would you expect to be stronger and why:  $\text{S}-\text{H}\cdots\cdots\text{O}$  or  $\text{O}-\text{H}\cdots\cdots\text{S}$ ?
16. Why do only the most electropositive elements form saline hydrides? (Think in terms of a Born-Haber cycle.)
17. Write equations for each of the following reactions:
  - (1) Reduction of  $\text{BeCl}_2$  with magnesium.
  - (2) Ignition of finely powered Be in air.
  - (3) Dissolution of Be in aqueous KOH.
  - (4) Dissolution of  $\text{Be}(\text{OH})_2$  in aqueous KOH.
  - (5) Hydrolysis of  $\text{Be}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ .
  - (6) Ligand substitution in the tetraaquaberyllate ion by excess aqueous fluoride ion.
  - (7) A nonaqueous synthesis of the tetrafluoroberyllate ion.
  - (8) Thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ .
  - (9) Hydrolysis of  $\text{BeCl}_2$ .
  - (10) Reaction of beryllium hydroxide in refluxing acetic acid.
18. Describe the bonding in the chainlike  $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$ .
19. The hydride ion is sometimes considered as similar to a halide ion; for example, the lattice energies of sodium hydride and sodium chloride are  $-808\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $-788\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively. However, the enthalpy of formation of sodium hydride is much less than that of a sodium halide, such as sodium chloride. Use the data table in the Appendices to calculate enthalpy of formation values for the two compounds and identify the factor(s) that cause the values to be so different.
20. The common hydrate of magnesium sulfate is the heptahydrate,  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . In the crystal structure, how many water molecules are likely to be associated with the cation? With the anion? Give your reasoning.
21. Which of the following gaseous species should be the most stable:  $\text{BeH}$ ,  $\text{BeH}^+$ , or  $\text{BeH}^-$ ? Show your reasoning.
22. Suggest why the  $\text{BeI}_4^{2-}$  ion is not known, even though the  $\text{BeCl}_4^{2-}$  ion exists.
23. Determine whether the theoretical cesium(II) fluoride,  $\text{CsF}_2$ , will spontaneously decompose into cesium fluoride:  $\text{CsF}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{CsF}(\text{s}) + 1/2\text{F}_2(\text{g})$   
given that the lattice energy of  $\text{CsF}_2$  is  $2250\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The second ionization energy of cesium is  $2.430\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Obtain all additional data from the Appendices, This calculation will only provide the enthalpy change. For spontaneity we need to find the free energy change from the entropy and enthalpy data. Will the entropy change also favor decomposition? Give your explanation.

24. Consider the paper by R. Aruga, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2895-2896.
- (1) What are the three series or behaviors in stability constants that are listed in the introduction?
  - (2) How is each series distinguished?
  - (3) Into which series do the Group IIA(2) cation complexes of iminodiacetate fit? of thiosulfate? of sulfate? of malate?
  - (4) For which behavior (series) is entropy an important factor in determining the stability of the complexes?
25. Answer the following questions concerning lithium tri-*tert*-butylberyllate after reading the article by J. R. Wermer, D. F. Gaines, and A. Harris, *Organometallics*, **1988**, *7*, 2421-2422.
- (1) What are the important structural facts for the title compound as far as the Be atom is concerned? Concerning the Li atom?
  - (2) What facts about the structure and physical properties of the title compound indicate a covalent nature for the bonding of Li in this compound?
26. Consider the paper by H. K. Friendsdorf, *J., Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 600-606, and references cited therein, regarding the stability constants of cyclic polyether complexes with alkali cations.
- (1) Draw the structures of the crown ethers in Table II of this paper.
  - (2) What relationship exists between stability constants for the complexes in methanol, cation radius, and ring size of the various crown ethers?
  - (3) How do the potassium complexes of nonactin and valinomycin compare with the potassium complexes of 24-crown-8 and 30-crown-10, as inferred with stability constants?
  - (4) Why are the stability constants for crown ether-alkali metal complexes in water lower than stability constants in methanol?
27. Consider the work: E. C. Alyea, D. C. Bradley, and R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1580-1584.
- (1) Draw Lewis diagrams for the lithium derivatives of  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ , which are used as reagents in this paper.
  - (2) Suggest a synthesis of the lithium bis(trimethylsilyl)amido reagents,  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ .
  - (3) What is the likely coordination geometry of the metal complexes of Table 2?
  - (4) What reactions were used to synthesize the complexes of Table 2? Write balanced chemical equations.
  - (5) What  $\pi$  delocalizations do the authors mention involving the N and Si atoms of the silylamide ligands? Show with orbital diagrams how  $\pi$  overlap within the  $(\text{Si})_2\text{N}-\text{M}$  framework may take place. To what extent is  $\text{Sc}^{3+}$  believed to be involved in such  $\pi$  bonding? Why?
  - (6) Show, with orbital diagrams, both the M  $\pi$  donation and  $\pi$  acceptance that the authors discuss. For which metals is each form of  $\pi$  bonding apparent?

(7) What would be the likely reaction of such  $ML_3$  complexes with water?

## Chapter 11 Group VII p Elements

- Explain the basis for the reversal in melting points in the following pairs of compounds:  
 (1) NaCl, 800°C and NaBr, 755°C; (2) CH<sub>3</sub>Cl, -97°C and CH<sub>3</sub>Br, -93°C.
- Neither liquid BrF<sub>5</sub> nor AsF<sub>5</sub> are good conductors of electricity; however, a mixture of these substances is a markedly better conductor than either of the pure substances. (1) Discuss the geometry of all the species present in this mixture. (2) Discuss the bonding present in these species.
- Describe the geometry of the covalently bonded species in the following compounds without recourse to structural data: (1) KICl<sub>2</sub>; (2) BrF<sub>3</sub>; (3) NaClO<sub>2</sub>; (4) KIF<sub>6</sub>; (5) INO<sub>3</sub>·py; (6) Br<sub>2</sub>O.
- F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has a very short O—O bond, 1.217Å, compared with those in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1.48Å and O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, 1.49Å and also relatively long O—F bonds (1.575Å) compared with those in OF<sub>2</sub> why?
- Why are solutions of I<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> violet and those in benzene brown-pink?
- Draw the shapes of the following molecules showing also the long pairs: ClF, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub>, IF<sub>7</sub>, ClF<sub>4</sub><sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ICl<sub>2</sub><sup>+</sup>.
- 2.02g of an iron carbonyl were heated with excess iodine dissolved in pyridine, the gas passed over I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and the resulting I<sub>2</sub> dissolved in CCl<sub>4</sub>. This was determined by sodium thiosulfate 20ml of 1M solution being required. Calculate the formula of the metal carbonyl and explain why it should react with iodine in pyridine.
- How do you calculate from data the values *K* for  $X_2(aq) \rightleftharpoons H^+ + X^- + HOX$  ?

Standard Potentials (in Volts) for Reactions of the Halogens

Reaction	Cl	Br	I
$H^+ + HOX + e \longrightarrow \frac{1}{2} X_2(g,l,s) + H_2O$	1.63	1.59	1.45
$\frac{1}{2} X_2(g,l,s) + e \longrightarrow X^-$	1.36	1.07	0.54

$X_2(g,l,s) \rightleftharpoons X_2(aq)$ , The values of *K* are: Cl<sub>2</sub>, 0.062; Br<sub>2</sub>, 0.21; I<sub>2</sub>, 0.0013.

- Pure liquid IF<sub>5</sub> is a surprisingly good conductor of an electric current. Suggest the geometry of all species present in this system and the hybridization of the central atom in each.
- An unknown metal carbonyl (1.86g) was heated with excess iodine dissolved in pyridine liberating CO. The gas was passed over I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and the resulting I<sub>2</sub> was extracted with CCl<sub>4</sub>. The amount of I<sub>2</sub> in the CCl<sub>4</sub> solution was determined by reaction with sodium thiosulfate, 20.0mL of a 1.00M solution being required. Write balanced equations for each step in the analysis, and calculate the formula of the unknown metal carbonyl.
- Write balanced chemical equations for the following chemical reactions:
  - uranium(IV) oxide with hydrogen fluoride
  - calcium fluoride with concentrated sulfuric acid



- (3) liquid sulfur tetrachloride with water
  - (4) aqueous dichlorine and hot sodium hydroxide solution
  - (5) diiodine with difluorine in a 1:5 mol ratio
  - (6) bromine trichloride and water
12. Write balanced chemical equations for the following chemical reactions:
- (1) lead metal with excess dichlorine
  - (2) magnesium metal with dilute hydrochloric acid
  - (3) the hypochlorite ion with sulfur dioxide gas
  - (4) mild heating of potassium chlorate
  - (5) solid iodine monobromide with water
  - (6) phosphorus and iodine monochloride
13. Why can't difluorine be produced electrolytically from an aqueous solution of sodium fluoride by a similar process to that used to produce dichlorine from sodium chloride solution?
14. Deduce the oxidation number for oxygen in hypofluorous acid, HOF.
15. Carbon tetrachloride has a melting point of  $-23^{\circ}\text{C}$ ; carbon tetrabromide,  $+92^{\circ}\text{C}$ ; and carbon tetraiodide,  $+171^{\circ}\text{C}$ . Provide an explanation for this trend. Estimate the melting point of carbon tetrafluoride.
16. Iodine pentafluoride undergoes self-ionization. Deduce the formulas of the cation and anion formed in the equilibrium and write a balanced equation for the equilibrium. Construct electron-dot diagrams for the molecule and the two ions. Which ion is the Lewis acid and which the Lewis base? Explain your reasoning.
17. The melting point of ammonium hydrogen difluoride,  $(\text{NH}_4)^+(\text{HF}_2)^-$  is only  $126^{\circ}\text{C}$ . This is much lower than what one would expect for an ionic lattice. Suggest what might be happening.
18. Use the principle of formal charge to determine the average bond order in the phosphate ion and the perchlorate ion. Use these two results to suggest the average bond order in the sulfate ion.
19. In the cold Antarctic atmosphere, the first step in the catalysed destruction of the ozone is the formation of dichlorine dioxide from chlorine monoxide. Draw a probable structure of the dichlorine dioxide molecule. Will it be completely linear or bent? If bent, suggest an approximate bond angle.
20. Diiodine reacts with an excess of dichlorine to form a compound of formula  $\text{ICl}_x$ . One mole of  $\text{ICl}_x$  reacts with an excess of iodide ion to produce chlorine gas and two moles of diiodine. What is the empirical formula of  $\text{ICl}_x$ ?
21. Fluorine, chlorine, and oxygen form a series of polyatomic ions:  $(\text{F}_2\text{ClO}_2)^-$ ,  $(\text{F}_4\text{ClO})^-$ ,  $(\text{F}_2\text{ClO})^+$  and  $(\text{F}_2\text{ClO}_2)^+$ . Deduce the molecular shape of each of these ions.
22. The alkali metals form one or more acid fluorides, with formulas  $\text{MF}\cdot\text{HF}$ ,  $\text{MF}\cdot 2\text{HF}$ , and  $\text{MF}\cdot 3\text{HF}$  (where M stands for the alkali metal). In these compounds, additional HF molecules

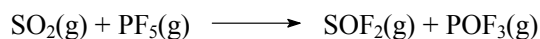
link with  $F^-$  ions by means of hydrogen bonds, in a manner similar to the incorporation of water of hydration into crystalline hydrates. Nothing similar is observed with the other alkali-metal halides.

Suppose a compound is found to contain 2.48g of fluorine for every gram of sodium. What is the empirical formula of this compound? Assume that any hydrogen present is not detected in this analysis.

23. There are ways to combine carbon and fluorine beyond those mentioned in the text. When carbon in the form of graphite is treated with elemental fluorine, F atoms occupy interstitial spaces between the layers of C atoms and compounds of empirical formula  $C_4F$ ,  $C_2F$ , and  $CF$  result. The bonds between carbon and fluorine in all three of these materials are covalent. Graphite fluorides are used as electrodes in advanced primary batteries and as lubricants.

Suppose a graphite fluoride is analyzed to contain 2.53g of carbon for every gram of fluorine. What is the empirical formula of this compound?

24. Thionyl and selenyl difluoride have the compositions  $SOF_2$  and  $SeOF_2$ , with the oxygen and fluorine atoms directly linked to the central sulfur or selenium atom. They can be prepared by reaction of a strong fluorinating agent, such as  $PF_5$ , with sulfur dioxide or selenium dioxide:

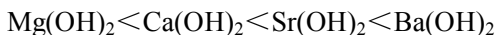


- (1) Use the VSEPR theory to predict the structures of  $SOF_2$  and  $SeOF_2$ . Draw the structures.
- (2) Thionyl difluoride can coordinate with  $BF_3$  through its lone pair. Does it act as a Lewis acid or as a Lewis base in this reaction?
25. The  $BrF_4^+$  cation was studied by M. D. Lind and K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 608-621
- (1) Discuss the structure in the solid state of  $[BrF_4^+][Sb_2F_{11}^-]$  by taking the view that it is constructed through Lewis acid-base interactions between  $[BrF_4^+]$ ,  $[SbF_6^-]$ , and  $SbF_5$ . Identify all donor-acceptor interactions in Fig.1 of this paper.
- (2) What would be the geometries of  $[BrF_4^+]$ ,  $[SbF_6^-]$ , and  $SbF_5$  in the absence of these solid state interactions?
26. The compound  $ClF_3O$  was described in a series of papers by K. O. Christe et al., *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 2189, 2192, 2196, 2201, 2205, 2209, 2212.
- (1) Write equations representing the synthesis of  $ClF_3O$  (i) from  $Cl_2O$ —note the precautions! (ii) from  $NaClO_2$ , and (iii) from  $ClONO_2$ .
- (2) Write equations for the thermal decomposition of  $ClF_3$ ,  $ClF_5$ ,  $IOF_5$ ,  $FClO_2$ , and  $ClF_3O$ .
- (3) What reactions may be used in photochemical syntheses of  $ClF_3O$ ?
- (4) What is the structure of  $ClF_3O$ ? Classify it according to the  $AB_xE_y$  system.
- (5) List two reactions in which  $ClF_3O$  serves as a Lewis acid.
- (6) List two reactions in which  $ClF_3O$  serves as a Lewis base.

(7) What are the structures of the ions  $\text{ClF}_4\text{O}^-$  and  $\text{ClF}_4\text{O}^+$ ?

## Chapter 12 Group VI p Elements

1. Discuss the observation that the temperatures for the dehydration of alkaline-earth-metal hydroxides increase in the following orders



in light of the fact that the magnesium salts are better dehydrating agents than are barium salts.

2. Give the geometry of the covalently bonded species in the following compounds without recourse to structural data: (1)  $\text{Cl}_2\text{SO}$ ; (2)  $\text{SO}_4^{2-}$ ; (3)  $\text{H}_2\text{S}_3$ ; (4)  $\text{KTeCl}_3$ ; (5)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ ; (6)  $\text{ClSO}_3\text{H}$
3. The metal-oxygen-metal bond angle in the compound  $(\text{Cl}_5\text{Ru})_2\text{O}$  is  $180^\circ$ . Sketch the expected structure and give the hybridization for each atom necessary for the valence-bond description of this molecule.
4. Discuss the electrode reactions expected when a solution of  $\text{HNO}_3$  in anhydrous sulfuric acid is electrolyzed with inert electrodes.
5. The bond order of the S—O bond decreases in the series  $\text{OSF}_2 > \text{OSCl}_2 > \text{OSBr}_2$ . Explain.
6. What is a likely structure for red salts containing the ion  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{S}_{15}^{2-}$  obtained by boiling  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  with  $\text{NH}_4\text{S}_x$ ?
7. Why should compounds with S—S bonds be more numerous and stable than those with O—O, Se—Se or Te—Te bonds?
8. Unlike  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$  is a solid that has a chain structure. Draw a reasonable diagram for such a structure.
9. Name and draw the structures of the following anions:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .
10. Although  $\text{SF}_6$  is unreactive,  $\text{TeF}_6$  is hydrolyzed by water. Explain.
11. Why is oxygen  $\text{O}_2$  and sulfur  $\text{S}_8$ ?
12. How and Why do the boiling points and acid strengths of  $\text{H}_2\text{X}$  vary from O to Te?
13. Why is it that  $\text{SOCl}_2$  can act both as a Lewis acid and a Lewis base? What would be the structure of  $\text{SeOCl}_2\text{py}_2$ ?
14. As we have seen, dioxygen forms two anions,  $\text{O}_2^-$  and  $\text{O}_2^{2-}$  with bond lengths of 133pm and 149pm, respectively; the length of the bond in the dioxygen molecule itself is 121pm. In addition, dioxygen can form a cation,  $\text{O}_2^+$ . The bond length in this ion is 112pm. Use a molecular orbital diagram to deduce the bond order and the number of unpaired electrons in the dioxygen cation. Is the bond order what you would expect for the bond length?
15. Dibromine oxide decomposes above  $-40^\circ\text{C}$ . Would you expect the Br—O—Br bond angle to be larger or smaller than the Cl—O—Cl bond angle in dichlorine oxide? Explain your reasoning.
16. Draw structures of the following molecules and ions: (1) sulfuric acid; (2) the  $\text{SF}_5^-$  ion; (3)

- sulfur tetrafluoride; (4) the  $\text{SOF}_4$  molecule. *Hint*: The oxygen is in the equatorial plane.
- Suggest a structure for the  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  molecule. Explain your reasoning.
  - Disulfur difluoride,  $\text{S}_2\text{F}_2$ , rapidly converts to thiothionylfluoride,  $\text{SSF}_2$ . Construct electron-dot diagrams for these two molecules. Use oxidation numbers to explain why this rearrangement would occur.
  - The unstable molecule,  $\text{SO}_4$ , contains a threemembered ring of the sulfur atom and two oxygen atoms. The other two oxygen atoms are doublybonded to the sulfur atom. Draw and electron-dot formula for the compound. Then derive the oxidation states of each atom in this molecule and show that no abnormal oxidation states are involved.
  - Identify each of the following reactants, writing balanced chemical equation for each reaction.
    - A metal (A) reacts with water to give a colorless solution of compound (B) and a colorless gas (C). Common dilute diprotic acid (D) is added to (B), forming a dense white precipitate (E).
    - A solution of (F) slowly decomposes to give a liquid (G) and a colorless gas (H). Gas (H) reacts with colorless gas (C) to give liquid (G).
    - Under certain conditions, colorless acidic gas (I) will react with gas (H) to give a white solid (I). Addition of (G) to (I) gives a solution of acid (D).
    - Metal (A) burns in excess gas (H) to give compound (J). Compound (J) dissolves in water to produce a solution of (B) and (F).
  - A gas (A) was bubbled into a solution of a common monovalent hydroxide (B) to give a solution of the salt (C). The cation of (B) gives a precipitate with the tetraphenylborate ion. Heating yellow solid (D) with a solution of (C) and evaporating the water gives crystals containing anion (E). Addition of iodine to a solution of anion (E) gives iodide ion and a solution of anion (F). Addition of hydrogen ion to a solution of anion (E) initially produces acid (G), which decomposes to form solid (D) and gas (A). Identify (A) through (G), writing balanced equations for each step.
  - Construct an electron-dot structure for the  $\text{NSF}_3$  molecule in which the nitrogen-sulfur bond is (1) double; (2) triple. Decide which structure is most likely the major contributor to the bonding on the basis of formal charge.
  - Dioxygen difluoride,  $\text{O}_2\text{F}_2$ , is a particularly potent fluorinating agent, made by irradiating a mixture of  $\text{O}_2$  and  $\text{F}_2$  at the temperature of liquid nitrogen. The O-to-O distance in  $\text{O}_2\text{F}_2$  is nearly as short as the distance in  $\text{O}_2$ , and the O-to-F distances are quite long. Draw the Lewis structure for this molecule, determine the bond order of all bonds, and describe its geometry. What is the name of the analogous compound of oxygen and hydrogen?
  - The fluorinating agent dioxygen difluoride,  $\text{O}_2\text{F}_2$  (see the preceding problem), is important

because it converts the plutonium in almost any plutonium-containing material to  $\text{PuF}_6$  under mild conditions. The volatility of  $\text{PuF}_6$  then allows the separation of radioactive Pu from various impurities. Write balanced chemical equations for the reaction of  $\text{PuO}_2$  with  $\text{O}_2\text{F}_2$  and the reaction of Pu with  $\text{O}_2\text{F}_2$ .

25. When  $\text{SF}_4(\text{g})$  reacts with  $\text{CsF}(\text{s})$ , the  $\text{SF}_5^-$  ion is formed. Use the VSEPR theory to predict its geometry.
26. The ionization energy of  $\text{O}_2$  is  $1180\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . In 1962 Neil Bartlett reported that it reacts with  $\text{PtF}_6(\text{g})$  to form the solid ionic compound  $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$ . By referring to data in Appendix F, show why it occurred to Bartlett that xenon might also form a compound with  $\text{PtF}_6$ .
27. Compare the structures and properties of two very different “reversible oxygen complexes” as reported by S. J. La Placa and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 2581-2586, and as reported by A. L. Crumbliss and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 55-60. See also L. Vaska, *Science*, **1963**, *140*, 809.
  - (1) Should the oxygen ligands in these complexes be considered to be  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ , or  $\text{O}_2^{2-}$  ligands?
  - (2) Explain how magnetic data support or conflict with your answer to (1).
  - (3) What should be the approximate O—O distances in the cobalt- $\text{O}_2$  compounds of Crumbliss?
28. Consider the work by M. M. Morrison, J. L. Roberts, Jr., and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1971-1973.
  - (1) What reaction takes place between  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in pyridine solution?
  - (2) What is formed upon electrochemical reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in pyridine solution?
  - (3) After electrochemical reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in pyridine solution, what reaction takes place between  $\text{HO}_2^-$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?
  - (4) How are the reactions for (3) and (1) related?
  - (5) What role does solvent play in these reactions? What is different about these redox reactions in water and in pyridine?
29. Consider the oxofluorides of Se and Te as reported by H. Oberhammer and K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2226-2229.
  - (1) Draw the Lewis diagrams and discuss the hybridization and geometry (using the  $\text{AB}_x\text{E}_y$  classification and the VSEPR approach) of the following oxofluorides mentioned in this paper:  $\text{SeO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SeOF}_4$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_2\text{F}_8$ ,  $\text{I}_2\text{O}_4\text{F}_6$ ,  $\text{F}_5\text{SOSF}_5$ , and  $\text{F}_5\text{SeOSeF}_5$ .
  - (2) In which compounds in (1) is  $d\pi\text{-}p\pi$  bonding between O and Se (or Te) important? Explain.
  - (3) What reason(s) do the authors give for the tendency of  $\text{SeOF}_4$  to dimerize giving  $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_8$ ? Explain.
  - (4) Do you suppose  $\text{TeOF}_4$  is stable? Explain.

## Chapter 13 Group V p Elements

1. Three isomers of  $\text{N}_2\text{O}_4$  are known. Draw likely structures for them.
2. Why does nitrogen form only a diatomic molecule unlike phosphorus and other members of Group V?
3. Although  $\text{NO}_2$  readily dimerizes.  $\text{NO}$  does not. Why this difference?
4. Nitrogen trichloride is an extremely dangerous explosive oil but  $\text{NF}_3$  is a very stable gas. Explain this difference.
5. Discuss  $d\pi-p\pi$  bonding and its effects. Give examples with explanations for differences between the chemistries of N and P.
6.  $\text{NF}_3$  has no donor properties at all, but  $\text{PF}_3$  forms numerous complexes, for example,  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ , with transition metals and is very toxic. Explain.
7. P and Sb both form pentachlorides but As does not. Why?
8. Why is  $\text{NCl}_3$  unstable and highly explosive whereas  $\text{PCl}_3$  is not? How would you expect them to react with water or dilute  $\text{NaOH}$ ?
9. Nitrogen forms heterocyclic compounds like pyridine. Would you expect P to do the same. What would the properties be like?
10. Phosphorus pentachloride ( $\text{PCl}_5$ ) is a white solid which volatilizes at  $160^\circ\text{C}$  and melts at  $148^\circ\text{C}$  under pressure. Molten  $\text{PCl}_5$  conducts an electric current readily. At  $180^\circ\text{C}$   $\text{PCl}_5$  vapor has a density which corresponds to  $9.3\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  corrected to standard conditions. At  $250^\circ\text{C}$  a sample of  $\text{PCl}_5$  exerts a pressure which is two times the value expected. Discuss the structure of the species present in  $\text{PCl}_5$  (1) at its melting point, (2) at  $180^\circ\text{C}$  in the gas phase, and (3) at  $250^\circ\text{C}$  in the gas phase. In your discussion give a sketch of the geometry of the species indicating the relative positions of all the atoms and the most probable bond angles.
11. Give the geometry of the covalently bonded species in the following compounds without recourse to structural data. (1)  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ; (2)  $\text{CsNO}_3$ ; (3)  $\text{P}_2\text{H}_4$ ; (4)  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ; (5)  $\text{HN}_3$ ; (6)  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ; (7)  $\text{FN}_3$ ; (8)  $\text{H}_2\text{NPCl}_3$ ; and (9)  $\text{PCl}_4\text{BF}_4$ , a white crystalline solid which does not melt but undergoes decomposition upon heating.
12. Discuss the Lewis acid-base properties of the following compounds: (1)  $\text{NH}_2\text{OH}$ ; (2)  $\text{NOCl}$ ; (3)  $\text{N}_2\text{O}_3$ ; (4)  $\text{S}_2\text{N}_2$ ; (5)  $\text{N}_2\text{F}_4$ ; (6)  $\text{SPCl}_3$ ; (7)  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ ; (8)  $\text{BiCl}_5^{2-}$ .
13. Write balanced chemical equations for the following chemical reactions:
  - (1) arsenic trichloride with water
  - (2) magnesium with dinitrogen
  - (3) ammonia with excess chlorine
  - (4) methane with steam
  - (5) hydrazine and oxygen

- (6) heating a solution of ammonium nitrate
  - (7) sodium hydroxide solution with dinitrogen trioxide
  - (8) heating sodium nitrate
  - (9) heating tetraphosphorus decaoxide with carbon
14. Write balanced chemical equations for the following chemical reactions:
- (1) heating a solution of ammonium nitrite
  - (2) solutions of ammonium sulfate with sodium hydroxide
  - (3) ammonia with phosphoric acid
  - (4) decomposition of sodium azide
  - (5) nitrogen monoxide and nitrogen dioxide
  - (6) heating solid lead nitrate
  - (7) tetraphosphorus with an excess of dioxygen
  - (8) calcium phosphide with water
  - (9) hydrazine solution and dilute hydrochloric acid
15. Contrast the bonding to oxygen in the two compounds,  $\text{NF}_3\text{O}$  and  $\text{PF}_3\text{O}$ .
16. Phosphine,  $\text{PH}_3$ , dissolves in liquid ammonia to give  $\text{NH}_4^+\text{PH}_2^-$ . What does this tell you about the relative acid-base strengths of the two Group 15 hydrides?
17. When gaseous dinitrogen tetroxide is bubbled into liquid nitric acid solvent, the  $\text{N}_2\text{O}_4$  ionizes to form a conducting solution. Suggest the identity of the products on the basis of known positive and negative ions containing only nitrogen and oxygen. Write a balanced equation for the reaction.
18. In the solid phase,  $\text{PCl}_5$  forms  $\text{PCl}_4^+\text{Cl}^-$ . However,  $\text{PBr}_5$  forms  $\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$ . Suggest a reason why the bromine compound has a different structure.
19. The experimentally determined bond angles for arsine ( $\text{AsH}_3$ ), arsenic trifluoride, and arsenic trichloride are  $92^\circ$ ,  $96^\circ$ , and  $98.5^\circ$  respectively. Offer explanations for the trends in the values.
20. A red substance (A), when heated in the absence of air, vaporized and recondensed to give a yellow waxy substance (B). (A) did not react with air at room temperature, but (B) burned spontaneously to give clouds of a white solid (C). (C) dissolved exothermically in water to give a solution containing a triprotic acid (D). (B) reacted with a limited amount of chlorine to give a colorless fuming liquid (E), which in turn reacted further with chlorine to give a white solid (F). (F) gave a mixture of (D) and hydrochloric acid when treated with water. When water was added to (E), a diprotic acid (G) and hydrochloric acid were produced. Identify substances (A) to (G) and write equations for all reactions.
21. When magnesium metal is heated in nitrogen gas, a pale grey compound (A) is formed. Reaction of (A) with water gives a precipitate (B) and a gas (C). Gas (C) reacts with hypochlorite ion to form a colorless liquid (D) of empirical formula  $\text{NH}_2$ . Liquid (D) reacts in a 1:1 ratio with



sulfuric acid to produce the ionic compound (E)  $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ . An aqueous solution of (E) reacts with nitrous acid to give a solution which, after neutralization with ammonia, produces a salt (F), with empirical formula  $\text{NH}$ . The compound (F) contains one cation and one anion per formula unit. The gas (C) reacts with heated sodium metal to give a solid (G) and hydrogen gas. When the solid (G) is heated with dinitrogen oxide in a 1:1 mol ratio, a solid (H) and water are produced. The anion in (H) is the same as that in (F). Identify substances (A) to (H).

22. Hydrogen azide reacts with diiodine in a 2:1 mol ratio. Deduce the products using a balanced chemical equation.
23. When methylammonium chloride,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$  is dissolved in heavy water-deuterium oxide,  $\text{D}_2\text{O}$ —only half of the hydrogen atoms in the compound are replaced by deuterium. Explain why this happens.
24. Consider the paper by K. O. Christe, C. J. Schack, and R. D. Wilson in *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 849-854.
- (1) What is the nature of solid  $\text{SnF}_4$ , and why is it not a good Lewis acid?
  - (2) What reaction takes place in liquid HF solvent between KF and  $\text{SnF}_4$ ?
  - (3) Draw the Lewis diagrams and predict the geometries of  $\text{NF}_4^+$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $(\text{SnF}_4)_x$ ,  $\text{SnF}_5^-$ , and  $[\text{SnF}_6]^{2-}$ .
  - (4) What reaction takes place in liquid HF solvent between  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  and  $\text{SnF}_4$ ?
  - (5) Why does  $\text{NF}_4\text{SnF}_5$  not react with a second equivalent of  $\text{NF}_4\text{BF}_4$  to form  $(\text{NF}_4)_2\text{SnF}_6$ ?
25. Some reaction chemistry of  $\text{NF}_4^+$  is reported by K. O. Christe, W. W. Wilson, and R. D. Wilson in *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1491-1498.
- (1) Write balanced equations for the reactions in anhydrous HF solvent between  $\text{NF}_4^+$  and (i)  $\text{ClO}_4^-$ , (ii)  $\text{BrO}_4^-$ , and (iii)  $\text{HF}_2^-$ .
  - (2) Write balanced equations for the reactions in  $\text{BrF}_5$  solvent between  $\text{NF}_4^+$  and (i)  $\text{BrF}_4^-$  and (ii)  $\text{BrF}_4\text{O}^-$ .
26. Consider the paper by B. H. Christian, R. J. Gillespie, and J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 3410-3420.
- (1) Salts of the cations  $\text{As}_3\text{S}_4^+$  and  $\text{As}_3\text{Se}_4^+$  have been prepared starting with  $\text{As}_4\text{S}_4$  or As-Se alloys and using (as oxidants) the Lewis acids  $\text{AsF}_5$  or  $\text{SbF}_5$ . Draw Lewis diagrams for the cations and anions that are formed in these reactions.
  - (2) What (different) products were obtained upon oxidation of  $\text{As}_4\text{F}_4$  by  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{Cl}_2$ , or  $\text{Br}_2$ ? Why?
  - (3) How does the structure of the starting material  $\text{As}_4\text{S}_4$  differ from its oxidized product,  $\text{As}_3\text{S}_4^+$ ?

## Chapter 14 Group IV p Elements

1. Provide a structural explain for the fact that quartz is hard, asbestos fibrous and stringy, and mica platelike.
2. What effect do small amounts of boron or phosphorus have on the conducting properties of silicon?
3. Explain the trend in the melting temperatures of the following tetrahedral molecules:  $\text{CF}_4$ , 90K;  $\text{CCl}_4$ , 250K;  $\text{CBr}_4$ , 350K;  $\text{CI}_4$ , 440K.
4. Solid carbon dioxide behaves like a molecular solid (easily compressible, sublimates at 195K), solid silicon dioxide (quartz) is a nonmetallic network solid (very hard, melting point 1883K). This difference in behavior is surprising at first, since  $\text{CO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  are isovalent molecules. Explain this difference in behavior in terms of the relative abilities of C and Si to form  $\pi$  bonds with O in the molecular species  $\text{CO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ .
5. Compare the structures for diamond and graphite.
  - (1) What type of model (metallic, nonmetallic covalent, or van der Waals ) best describes the bonding within a layer of the graphite structure?
  - (2) What type of model best describes the bonding between layers in the graphite structure?
  - (3) Explain why graphite unlike diamond, is very soft, whereas, like diamond, it has a very high melting point.
  - (4) Draw a Lewis electron-dot structure for a frame of one graphite layer.
  - (5) Graphite is a relatively good electrical conductor. Use the Lewis electron dot structure obtained in part (4) to explain the conductivity of graphite. Which type of electrons ( $\sigma$  or  $\pi$ ) do you suspect are mobile and therefore able to conduct electrical current?
6. Starting with the values of the heats of combustion for  $\text{SiH}_4$  and  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , show how the bond energy of an Si—Si bond can be determined. Use symbols for the numerical values of these and other experimental values you may need.
7. Assuming that the C—H bond energy were known, what experimental data would be necessary to determine the Si—C bond energy in the compound  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ? Show in detail how the quantity in question could be obtained from the experimental data.
8. The heat of formation of gaseous  $\text{SiF}_4$  is  $1506 \text{ kJ mol}^{-1}$ , whereas the single-bond energy for an Si—F bond has been estimated as  $539.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Discuss these data in terms of the electronic structure of  $\text{SiF}_4$ .
9. Electron diffraction data indicate that the carbon-carbon bond in  $(\text{CN})_2$  is about 10% shorter than the carbon-carbon bond in ethane. Write the valence-bond structures which could be used to help explain the electron diffraction data.
10. HCN can give on polymerization, dimers, trimers, tetramers, pentamers, and polymers. Write some plausible structures for these molecules.
11. How is  $\text{CS}_2$  prepared? Write equations for its reaction with  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  in ethanol and with

- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  in presence of aqueous  $\text{NaOH}$ .
- Zinc dithiocarbamates are dimeric, Propose a structure.
  - What is a likely mechanism for the reaction of  $\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$  with  $\text{CS}_2$  to give a dithiocarbamate?
  - The C—C bond length in graphite is  $1.42\text{\AA}$ . How does this compare with that in (1) diamond, (2) ethylene, (3) benzene? How can you explain the bond order of the C—C bond in graphite?
  - How is cyanamide prepared? What is its structure?
  - Why are silanols such as  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  stronger acids than their carbon analogs?
  - Write balanced chemical equations corresponding to the following chemical reactions:
    - solid beryllium carbide with water
    - carbon monoxide with dichlorine
    - hot magnesium metal with carbon dioxide
    - solid sodium carbonate with hydrochloric acid
    - heating barium carbonate
    - carbon disulfide gas and chlorine gas
    - tin(II) oxide with hydrochloric acid
  - Describe why the CFCs were once thought to be ideal refrigerants.
  - The ion  $\text{CO}_2^-$  can be prepared using ultraviolet irradiation. Whereas the carbon dioxide molecule is linear, this ion is V-shaped with a bond angle of about  $127^\circ$ . Use an electron-dot diagram to aid your explanation. Also, estimate an average carbon-oxygen bond order for the ion and contrast with that in the carbon dioxide molecule.
  - What geometry would you expect for the ion  $:\text{C}(\text{CN})_3^-$ ? In fact, it is trigonal planar. Construct one of the three resonance forms to depict the probable electron arrangement and deduce an average carbon-carbon bond order.
  - Methyl isocyanate,  $\text{H}_3\text{CNCO}$  has a bent C—N—C bond while silyl isocyanate,  $\text{H}_3\text{SiNCO}$  has a linear Si—N—C bond. Suggest an explanation for the difference.
  - A flammable gas (A) is reacted at high temperature with a molten yellow element (B) to give compound (C) and (D). Compound (D) has the odor of rotten eggs. Compound (C) reacts with a pale green gas (E) to give as final product, compound (F) and element (B). Compound (F) can also be produced by the direct reaction of (A) with (E). Identify each species and write balanced chemical equations for each step.
  - Magnesium silicide,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , reacts with hydronium ion to give magnesium ion and a reactive gas (X). A mass of  $0.620\text{g}$  of gas (X) occupied a volume of  $244\text{mL}$  at a temperature of  $25^\circ\text{C}$  and a pressure of  $100\text{kPa}$ . The sample of gas decomposed in aqueous hydroxide ion solution to give  $0.730\text{L}$  of hydrogen gas and  $1.200\text{g}$  of silicon dioxide. What is the molecular formula of (X)? Write a balanced chemical equation for the reaction of (X) with water.
  - Tin(IV) chloride reacts with an excess of ethyl magnesium bromide,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{MgBr}$ , to give two products, one of which is a liquid (Y). Compound (Y) contains only carbon, hydrogen, and tin.  $0.1935\text{g}$  of (Y) were oxidized to give  $0.1240\text{g}$  of tin(IV) oxide. Heating  $1.41\text{g}$  of (Y) with  $0.52\text{g}$

of tin(IV) chloride gives 1.93g of liquid (Z). When 0.2240g of (Z) was reacted with silver nitrate solution, 0.1332g of silver chloride were formed. Oxidation of 0.1865g of (Z) gave 0.1164g of tin(IV) oxide. Deduce the empirical formulas of (Y) and (Z). Write a balanced chemical equation for the reaction of (Y) with tin(IV) chloride to give (Z).

25. Using the information that in  $C_8K$  the C—C bond distance is 1.42Å and that the metal atoms form regular triangular nets between the carbon layers, calculate the distance between K atoms in each plane of K atoms in  $C_8K$ .
26. Draw three possible structures for the  $B_3H_8^-$  ion, showing any three-center bonds clearly. Which structure do you think is more plausible? Give the *styx* numbers for all three structures.
27. Propose topologically acceptable *styx* numbers for the species  $B_5H_{12}^-$ ,  $B_6H_{10}$ , and  $B_6H_{12}$ .
28. Consider the paper by A. L. Balch, V. J. Catalano, and J. W. Lee, "Accumulating Evidence for the Selective Reactivity of the 6-6 Ring Fusion of  $C_{60}$ . Preparation and Structure of  $(\eta^2-C_{60})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2 \cdot 5C_6H_6$ ." *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3980-3981.
- (1) List all of the significant structural changes to the  $C_{60}$  framework that occur upon formation of the  $\eta^2$  attachment to Ir in the title compound.
  - (2) How was the formation of the title compound shown to be reversible?
  - (3) What conclusions do the authors reach regarding the two types of ring fusions in the  $C_{60}$  framework?
  - (4) Five benzene molecules are found in the crystal. What effects do these have on the structure of the coordination compound
29. Consider the paper by P. J. Fagan, J. C. Calabrese, and B. Malone, "A Multiply-Substituted Buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) with Octahedral Array of Platinum Atoms," *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9408-9409.
- (1) Explain how NMR spectroscopy has been used to determine the structure of the title compound.
  - (2) What structural features make this compound similar to that of Question 28(3) above?
30. Consider the paper by D. Kummer and T. Seshadri, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1975**, *14*, 699-700.
- (1) Determine the oxidation state of Si and draw the Lewis diagram for each of the Si-containing compounds mentioned in this article.
  - (2) Predict the geometry for each of these compounds.
31. Consider the compounds  $M[CH(Me_3Si)_2]_2$ , where M = Ge, Sn, or Pb, as described by J. D. Cotton, P. J. Davidson, and M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2275-2285.
- (1) Draw the Lewis diagram of these substances.
  - (2) Explain (and give an example of) each of the four types of reactions mentioned for these substances.

## Chapter 15 Group III p Elements

1. Although  $\text{AlCl}_3$  is a strong Lewis acid like  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlF}_3$  does not resemble  $\text{BF}_3$ , Explain.
2. How is  $\text{LiAlH}_4$  prepared? Why does it explode with  $\text{H}_2\text{O}$  while  $\text{LiBH}_4$  is soluble in water?
3. Why is the  $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$  couple sensitive to pH and the presence of complexing anions?
4. By what experimental tests, other than X-ray crystallography, might one establish the true nature of “ $\text{GaCl}_2$ ” as  $\text{Ga}^{(I)}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ .
5. Draw structures for the cyclic anion in the salt  $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$  and the chain anion in  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ .
6. What would you expect the structures of  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  and  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  to be?
7. Draw structures for the anions in the salt:  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoB}_2\text{O}_5$ .
8. Draw the structure of  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ .
9. With a very high charge density, aluminum would not be expected to exist widely as a free  $3+$  ion, yet it does exist in the form of a hydrated  $3+$  ion. Explain why.
10. From bond energy data, calculate the enthalpy of formation of boron trifluoride. What two factors result in its particularly high value?
11. From bond energy data calculate the enthalpy of formation of boron trichloride (gaseous). Why is the value so different from that of boron trifluoride?
12. Explain the difference between a spinel and an inverse spinel.
13. Aluminum fluoride,  $\text{AlF}_3$ , is insoluble in pure liquid hydrogen fluoride but dissolves readily in liquid hydrogen fluoride-containing sodium fluoride. When boron trifluoride is bubbled into the solution, aluminum fluoride precipitates. Write two equations to represent these observations and suggest what is happening in each case using an appropriate acid-base concept.
14. The mineral, phlogopite has the formula  $\text{KMg}_x[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Determine the value of  $x$ .
15. Boron forms a compound of formula  $\text{B}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ . Draw a probable structure for this compound.
16. At very low temperatures, a compound  $\text{B}_3\text{F}_5$  can be synthesized. Spectroscopic evidence shows that the molecule contains two types of fluorine environments in a ratio of 4:1 and two types of boron environments in a ratio of 2:1. Suggest a structure for this molecule.
17. Boron forms two isoelectronic anions:  $\text{BO}_2^-$  and  $\text{BC}_2^{5-}$ . Construct an electron-dot structure for each ion. There is a third member of this series:  $\text{BN}_2^{n-}$ . Predict the charge on this ion.
18. Consider the comparison of amine boranes and borazines made by O. T. Beachley, Jr. and B. Washburn, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 120-123.
  - (1) Write balanced chemical equations to represent the reactions that were employed to synthesize.
    - (i)  $\text{H}_2\text{ClB} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{H}_2\text{BrB} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
    - (ii)  $\text{H}_2\text{CH}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{H}_2\text{CH}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
    - (iii)  $\text{H}_2(\text{CN})\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{H}_2(\text{CN})\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
  - (2) Draw the Lewis diagram for each adduct mentioned in (1).
  - (3) What reaction takes place between  $\text{HgBr}_2$  and (i)  $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ; (ii)  $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ?

- (4) What reaction takes place between AgCN and (i)  $\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$  at  $0^\circ\text{C}$  (ii)  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$  at  $130^\circ\text{C}$ ?
- (5) What mechanistic interpretation do the authors give to the facts in (3)?
- (6) How do  $\pi$ - and  $\sigma$ -bond effects combine in the borzaine ring to make the BH group sufficiently hydridic to react with  $\text{HgCl}_2$ ?
- (7) What suggestion do the authors make to explain the facts in (4)?
19. Read about the synthesis of gallane and other materials in the article by A. J. Downs, M. J. Goode, and C. R. Pulham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1936-1937.
- (1) How was the starting material  $[\text{H}_2\text{GaCl}]_2$  prepared?
- (2) How was the title compound prepared?
- (3) What reaction takes place between gallane and anhydrous HCl, and how was this used for analysis of the chemical composition of the title compound?
- (4) What is the significance of the fact that the title compound reacts at low temperature with an excess of trimethylamine to give a single product,  $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{GaH}_3$ ?
- (5) What compound is obtained from the thermal decomposition of  $(\text{Me}_3\text{N})_2\text{GaH}_3$ ?
20. Although borazine, the inorganic analog of benzene, was known as early as 1926, a similar B—P cyclic trimer was not reported until 1987. Read the subsequent account of the compound by H. V. Rasika Dias and P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 144-148, and answer the following questions.
- (1) What synthetic method was used for the title compounds?
- (2) What mechanisms are proposed for formation of the compounds?
- (3) For the compound  $(\text{MesB—PC}_6\text{H}_5)_3$ , what is the significance of the planarity of the planarity of the ring atoms and the six substituent carbon atoms?
- (4) What other structural data suggest a considerable amount of B—P double-bond character in the rings?
21. Read the article on synthesis of  $\text{B}_5\text{H}_9^{2-}$  and  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  by J. R. Wermer and S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1644-1645.
- (1) Write equations for the syntheses reported here of  $\text{B}_5\text{H}_9^{2-}$  and  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ , starting with  $\text{B}_5\text{H}_9$ .
- (2) Use Wade's rules to classify the structures of the above three compounds.
- (3) How do the structure and chemistry of  $\text{B}_5\text{H}_9^{2-}$  compare with those of  $\text{B}_5\text{H}_8^-$ ?
22. Read the article by T. Davan and J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2366-2372.
- (1) What is the overall stability order found for the polyhedral boron chlorides?
- (2) How does this stability order differ from that for the polyhedral borane anions,  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ?
- (3) What difference is there between the two classes of compounds as far as Wade's rules are concerned?

## Chapter 16 The Coordination Compounds

1. Calculate, in units of  $\Delta_o$ , the LFSE's of the following high-spin ions in their octahedral complexes:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .
2. How does  $\Delta_o$  change in going from one octahedral complex to another with the same ligand set but (1)  $\text{M}^{3+}$  in place of  $\text{M}^{2+}$ ; (2) a second or third transition series element (e. g.,  $\text{Rn}^{n+}$  or  $\text{Os}^{n+}$ ) in place of the first series element (e. g.,  $\text{Fe}^{n+}$ )?
3. What is the Jahn-Teller effect as observed in the ground state structures of certain transition metal complexes? Use the  $\text{Cr}^{2+}$  ion as an illustration.
4. What d-orbital splitting pattern would you expect in each of the following cases: (1) a linear  $\text{L}-\text{M}-\text{L}$  complex; (2) a planar  $\text{ML}_3$  complex with the ligands defining an equilateral triangle; (3) a pyramidal  $\text{ML}_3$  complex; (4) a trigonal bipyramidal  $\text{ML}_5$  complex; and (5) a square pyramidal  $\text{ML}_5$  complex?
5. What d-orbital splitting pattern would you expect for an  $\text{ML}_8$  complex with the ligands at the vertices of a cube? How would the magnitude of the splitting compare with that in an analogous tetrahedral  $\text{ML}_4$  complex?
6. Beginning with your answer to question 5 in this section, derive an orbital splitting diagram for the d orbital in a cubic antiprism, derived from the cube by twisting one of the faces perpendicular to the z axis through  $45^\circ$  but keeping all other parameters the same. How will the separation between the highest lowest orbitals compare in the two cases?
7. What happens to the orbital splitting pattern in a tetrahedral field if the tetrahedron is flattened? Elongated?
8. Formulate a structure for each of the following compounds so that the 18-electron rule is obeyed: (1)  $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$  (2)  $\text{V}_2(\text{CO})_8$  (3)  $\text{Cr}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
9. Apply the 18-electron rule to the following combinations of metals and ligands to predict possible complex stoichiometries (consider neutral, cationic, anionic, and dimeric species): (1) Fe, CO, NO (2) Cr,  $\text{C}_5\text{H}_5$ , Cl, NO (3) Co,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{N}_2$ , H (4) Fe,  $\text{PF}_3$ , H (5) Ni,  $\text{PF}_3$ , CO (6) Mn,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$
10. Is the following statement true or false? "Stereoisomers have the same molecular topologies, whereas constitutional isomers have different molecular topologies."
11. Give the structural formulas for all the possible isomers of each of the following. Indicate which are stereoisomers and which are constitutional isomers.  
(1)  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$  (2)  $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}^{2+}$  (3)  $\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2^+$   
(4)  $\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNO}_3^+$  (5)  $\text{Co}(\text{gly})_3$  (6)  $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
12. Give the structural formula for each of the coordination isomers that could be formed starting with  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ .
13. Predict which complex in each of the following pairs will have the lower-energy d-d transition:  
(1)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}$  or  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}^{2+}$  (2)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  or  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}^{2+}$

- (3)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  or  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$                       (4)  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  or  $\text{Ir}(\text{CN})_6^{3-}$   
(5)  $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  or  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$                       (6)  $\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$  or  $\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}^{3-}$   
(7)  $\text{RhCl}_6^{3-}$  or  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$                       (8)  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  or  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
14. Would you expect a given  $\text{M} \rightarrow \text{L}$  charge-transfer transition to be at lower, or higher, energy in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  than in  $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$ ? Why?
15. Using the Jahn-Teller theorem, predict which of the following should be distorted:  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CuCl}_6^{4-}$ .
16. A complex of chromium has the empirical formula  $[\text{Cr}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{NH}_3)_2]$ . It is found to exist in six isomeric forms, four of which can be resolved into d, l pairs. What are the configurations of all of the isomers? Show both the d and l forms of the optically active isomers.
17. Explain the observation that the compound  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{PF}_3$  is much more stable than the compound  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  even though the compound  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  is much more stable than the compound  $\text{BF}_3 \cdot \text{PF}_3$ .
18. Discuss the optical activity of the species  $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$  where en' is N-methylethylenediamine.
19. Predict the most probable number of unpaired electrons in the following complex compounds:  
(1)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ;    (2)  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ;    (3)  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ ;    (4)  $\text{MnCl}_6^{4-}$ .
20. How many isomers are possible for an octahedral complex with the formulation  $\text{M}(\text{abc}_2\text{d}_2)$  containing monodentate ligands? Which of these isomers are optically active?
21. Predict whether  $\text{Br}^-$  will displace the halide ions if added to an aqueous solution of each of the following complex ions: (1)  $\text{FeF}_6^{3-}$     (2)  $\text{PdCl}_4^{2-}$     (3)  $\text{HgI}_4^{2-}$     (4)  $\text{BF}_4^-$     (5)  $\text{PtI}_4^{2-}$  (6)  $\text{PtCl}_4^{2-}$
22. The compound with the empirical formula  $\text{CsAuCl}_3$  is diamagnetic. No metal-to-metal bonds are present in the compound. (1) Is there gold(II) in this compound? (2) Propose a structure for the compound.
23. write the formula for the following compounds or ions:  
(1) hexaaminecobalt(III) bromide  
(2) dibromotetraamminecobalt(III) tetrachlorozincate(II)  
(3) dichlorodiammineplatinum(II)  
(4) hexaaminecobalt(III) tetrachlorodiamminechromate(III)  
(5) tetrahydroxodiaquoaluminate(III) ion  
(6) trichloroquoethylenediaminecobalt(III)  
(7) carbonatopentaamminecobalt(III) tetrachlorocuprate(II)  
(8) iron(II) tetrachloroplatinate(II)
24. The formula  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\text{Br}$  could be that of three isomers.  
(1) Write their possible structures.  
(2) Tell how you would distinguish the coordination isomers using chemical means and instrumental methods.



25. An ion,  $M^{II}$ , forms the complexes  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[MBr_6]^{4-}$ , and  $[M(en)_3]^{2+}$ . The colors of the complexes, though not necessarily in order, are green, red, and blue. Match the complex with the appropriate color, and explain.
26. Using the observed lattice energies tabulated below, estimate the magnitude of  $\Delta$  in octahedrally coordinated crystals of VO, MnO, and FeO

Oxide	CaO	TiO	VO	MnO	FeO	CoO	NiO	ZnO
$U$ , kJ/mol	-3465	-3882	-3917	-3813	-3923	-3992	-4076	-4035

27. Explain why crystal field theory is not applied to complexes of main group metals.
28. The overall formation constant for the reaction of 6 mol  $CN^-$  with cobalt(II) is  $1 \times 10^{19}$ . The standard reduction potentials for the reactions of  $Co(CN)_6^{3-} + e^- \longrightarrow Co(CN)_6^{4-}$  and  $Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$  are  $-0.83V$  and  $1.82V$ , respectively, calculate the overall formation constant of  $Co(CN)_6^{3-}$ .
29. In aqueous solution, cobalt(III) ion is able to oxidize water.  $Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$ ,  $\phi^\ominus = +1.842V$ . The formation constant for  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  is  $5 \times 10^{33}$  and for  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $1 \times 10^5$ . Show that an aqueous solution of  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  in  $1M NH_3$  does not oxidize water.
30. How much solid  $Na_2S_2O_3$  should be added to  $1.0 L$  of water so that  $0.00050 mol Cd(OH)_2$  could just barely dissolve?  $K_1$  and  $K_2$  for  $S_2O_3^{2-}$  complexation with  $Cd^{2+}$  are  $8.3 \times 10^3$  and  $2.5 \times 10^2$ , respectively. (As part of the problem, determine whether  $CdS_2O_3$  and  $Cd(S_2O_3)_2^{2-}$  is the predominant species in solution.)
31. Calculate the concentrations of silver ion, bromide ion, chloride ion,  $[Ag(NH_3)_2]^+$  ion, and hydroxide ion in a solution which results from shaking excess  $AgCl$  and  $AgBr$  with  $0.0200M$  ammonia solution.  
 $K_{sp,AgCl} = 1.0 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp,AgBr} = 5.0 \times 10^{-13}$ ,  $K_{f,Ag(NH_3)_2^+} = 1.0 \times 10^8$ ,  $K_{b,NH_3 \cdot H_2O} = 1.8 \times 10^{-5}$
32. There are two isomers of  $Pt(NH_3)_2Cl_2$ , A and B. When A is treated with thiourea (tu),  $Pt(tu)_4^{2+}$  is formed. When B is treated with thiourea,  $Pt(NH_3)_2(tu)_2^{2+}$  is formed. Identify the isomers and explain the data.
33. Using the trans effect, predict the product of the reaction of  $2 mol$  of ethylenediamine with  $1 mol$  of  $PtCl_6^{2-}$ .
34. Suggest methods for the preparation of the three isomers of  $PtNH_3Py(NO_2)Br$ .
35. Using ligand-field stabilization energy as the criterion, indicate whether you would expect the following spinels to be normal or inverse:  $CuFe_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $MnCr_2O_4$ .
36. Without referring to any data, describe the structures of the following complexes:  $Fe(CO)_2(NO)_2$ ,  $Fe(CO)_4H_2$ ,  $Mn(CO)_4NO$ ,  $[Fe(CO)_4(CN)]^-$ ,  $Fe(CO)_4C_2H_4$ . For the latter complex, indicate precisely the orientation of the  $C_2H_4$  group.

## Chapter 17 The Subgroups of Copper and Zinc

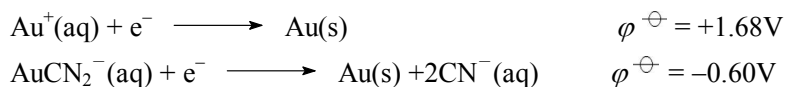
- The final step in the smelting of  $\text{FeCuS}_2$  is  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow 6\text{Cu}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$ 
  - What are the oxidation stages of copper in  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , and  $\text{Cu}$ ?
  - What are the oxidizing and reducing agents in this reaction?
- In the leaching of gold ores by  $\text{CN}^-$  solutions, gold forms the complex ion,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .
  - Calculate  $\epsilon_{\text{cell}}$  for the oxidation in air ( $p_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$ ) of gold to gold(I) in basic (pH 13.55) solution. Is this reaction spontaneous?
  - How does the formation of the complex ion change  $\phi^\ominus$  so that the oxidation can be accomplished? [ $\phi^\ominus = 1.68\text{V}$  for  $\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$ ].
- W. Hume-Rothery has pointed out that the crystal structures of solution alloys are influenced by the ratio of valence electrons to atoms in the alloy. For example, the crystal structure of solid solutions of zinc in copper have an fcc structure until the composition approaches the “formula”  $\text{CuZn}$ , at which point the alloys assume a bcc structure known as the beta phase. The valence-electron-to-atom ratio in the beta phase is  $3/2$  (or  $21/14$ ). A gamma phase and an epsilon phase are also possible at other characteristic electron-to-atom ratios, where the ratios increase from beta to gamma to epsilon. The following “formulas” of alloys correspond to such phases. Deduce the Hume-Rothery ratios, and classify each alloy in the proper phase:  $\text{CuZn}$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_5\text{Al}_3$ ,  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ,  $\text{CuZn}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ .
- Express the composition of the compound alloy  $\text{Cu}_3\text{Au}$  in karats.
- The compound alloy  $\text{Cu}_3\text{Au}$  crystallizes in a cubic lattice with Cu at the face centers and Au at the corners. How many formula units of the compound are there in each unit cell?
- Calculate the concentration of  $\text{Au}^{3+}$  in 1.0L of solution of 0.010mol gold(III) and 1.1 mol chloride ion.
 
$$\begin{array}{l} \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au} \qquad \phi^\ominus = +1.50\text{V} \\ \text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^- \qquad \phi^\ominus = +0.994\text{V} \end{array}$$
- A compound of titanium and oxygen contains 28.31% oxygen by mass.
  - If the compound’s empirical formula is  $\text{Ti}_x\text{O}$ , calculate  $x$  to four significant figures.
  - The nonstoichiometric compounds  $\text{Ti}_x\text{O}$  can be described as having a  $\text{Ti}^{2+}-\text{O}^{2-}$  lattice in which certain  $\text{Ti}^{2+}$  ions are missing or are replaced by  $\text{Ti}^{3+}$  ions. Calculate the fraction of  $\text{Ti}^{2+}$  sites in the nonstoichiometric compound that are vacant and the fraction that are occupied by  $\text{Ti}^{3+}$  ions.
- Calculate the average oxidation number of the copper in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$  if  $x = 2$ . Assume that the rare-earth element yttrium is in its usual +3 oxidation state.
- The mixed oxide ceramic  $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  has zero electrical resistance at 125K. Calculate the average oxidation number of the copper in this compound if  $x = 0.50$  and thallium is in the +3 oxidation state.

10. Both cadmium ion,  $\text{Cd}^{2+}$ , and sulfide ion,  $\text{S}^{2-}$ , are colorless. Suggest an explanation for the color of cadmium sulfide.
11. Mercury(II) iodide is insoluble in water. However, it will dissolve in a solution of potassium iodide to give a dinegative anionic species. Suggest a formula for this ion.
12. A compound (A) of a divalent metal ion is dissolved in water to give a colorless solution. Hydroxide ion is added to the solution. A gelatinous white precipitate (B) initially forms, but in excess hydroxide ion, the precipitate redissolves to give a colorless solution of complex ion (C). Addition of concentrated ammonia solution to the precipitate (B) gives a colorless solution of complex ion (D). Addition of sulfide ion to a solution of compound (A) gives a highly insoluble white precipitate (E).

Addition of silver ion to a solution of compound (A) results in a yellow precipitate (F). Addition of aqueous bromine to a solution of (A) gives a black solid (G), which can be extracted into an organic solvent and gives a purple solution. The solid (G) reacts with thiosulfate ion to give a colorless solution containing ions (H) and (I), the latter being an oxyanion.

Identify (A) to (I) and write balanced equations for each reaction.

13. The following are four different forms of mercury, each of which poses a different level of health hazard:  $\text{Hg}(\text{l})$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{l})$ ,  $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HgS}(\text{s})$ .  
Which of these forms upon ingestion:
  - (1) will pass unchanged through the digestive tract (for digestion, substances must be water or fat soluble)?
  - (2) will be most easily eliminated through the kidneys?
  - (3) will be the greatest hazard for absorption through the skin?
  - (4) will most readily pass from blood into the (non-polar) brain tissue?
  - (5) will be absorbed by inhalation through the lungs?
14. The zinc and cadmium dithiocarbamates are dimeric  $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2$ . Draw a plausible structure.
15. Mercury(I) selenide is unknown. Suggest an explanation.
16. You are an artist and you wish to make your “cadmium yellow” paint paler. Why is it not a good idea to mix in some “white lead,”  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , to accomplish this?
17. When mercury(II) forms a complex with dimethylsulfoxide,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , is the ligating atom likely to be the oxygen or the sulfur? Explain your reasoning.
18. Calculate the equilibrium constant (stability constant) for the complexation of gold(I) ion with cyanide ion give:



19. Identify each of the following ions and write net ionic equations for each reaction:
- (1) A colorless cation that gives a white precipitate with chloride ion and a red-brown precipitate with chromate ion.
  - (2) A pale pink cation that gives a deep blue color with chloride ion. The cation gives a blue solid with hydroxide ion.
  - (3) A colorless anion that gives a yellowish precipitate with silver ion. Addition of aqueous chlorine to the anion produces a deep brown color that extracts into organic solvents as a purple color.
  - (4) A yellow anion that gives a yellow precipitate with barium ion. Addition of acid to the anion causes a color change to orange. The orange anion is reduced by sulfur dioxide to give a green cation; the other product is a colorless anion that give a white precipitate with barium ion.
  - (5) A pale blue cation that reacts with zinc metal to give a red-brown solid. Addition of the pale blue cation to excess ammonia gives a deep blue color.
20. Two types of chloromercurate anions were found in the compounds reported by T. J. kistenmacher, M. Rossi, C. C. Chiang, R. P. Van Duyne, and A. R. Siedle, "Crystal and Molecular Structure of an Unusual Salt formed from the Radical Cation of Tetrathiofulvalene (TTF) and the Trichloromercurate Anion ( $\text{HgCl}_3^-$ ), (TTF)( $\text{HgCl}_3$ )," *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 3604-3608.
- (1) What are the coordination geometries at  $\text{Hg}^{\text{II}}$  in the two types of halo-bridged ions reported in this article?
  - (2) What two types of chlorine atoms are there in these two ions, based on the Hg-Cl bond lengths?
  - (3) What are the relative numbers of terminal and bridging chlorine atoms in each ion reported here?
  - (4) If  $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$  is described as an edge-sharing bitetrahedron, how might the sharing between adjacent units in polymeric  $(\text{HgCl}_3^-)_n$  be described?
21. Pentacoordinated copper(II) ions were reported by K. N. Raymond, D. W. Meek, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 1111-1117
- (1) What geometry is reported for  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  in this compound?
  - (2) Compare the geometries and the crystal field diagrams of  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ,  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ , and  $[\text{MnCl}_5]^{2-}$
  - (3) Why are the axial Cu—Cl bond lengths in  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  shorter than equatorial ones?

## Chapter 18 The Elements of the First Transition Series

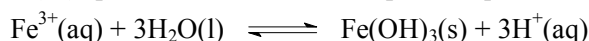
1. In which compound would you expect Cr to exhibit greater metallic behavior,  $\text{CrF}_2$  or  $\text{CrF}_6$ ? Explain.
2.  $\text{VF}_5$  is a liquid that boils at  $48^\circ\text{C}$ , while  $\text{VF}_3$  is a solid that melts above  $800^\circ\text{C}$ . How would you interpret this difference in properties?
3. Would you expect it to be more difficult to oxidize Cr or Mo? Explain.
4. Would you expect  $\text{MnO}_4^-$  or  $\text{ReO}_4^-$  to be the stronger oxidizing agent? Explain.
5. Which oxide,  $\text{CrO}_3$  or  $\text{CrO}$ , forms a more acidic aqueous solution? Explain.
6. Which oxide,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  or  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , displays more basic behavior? Explain.
7. Several transition metals are prepared by reduction of the metal halide with magnesium metal. Titanium is prepared by the Kroll method in which the ore (ilmenite) is converted to the gaseous chloride, which is then reduced to the metal by molten Mg:  
(1)  $\text{FeTiO}_3(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \longrightarrow \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{FeCl}_3(\text{l}) + \text{CO}(\text{g})$  [unbalanced]  
(2)  $\text{TiCl}_4 + \text{Mg}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ti}(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{l})$  [unbalanced]  
Assuming yields of 84% for (1) and 93% for (2) and other reactants in excess, what mass of Ti metal can be prepared for 17.5 metric tons of ilmenite?
8. Two iron electrodes connected by a wire are placed in a solution of air-free KCl. When oxygen gas is bubbled around one of the electrodes, the other electrode begins to dissolve, and a current is observed in the wire. The solution around the electrode over which oxygen is being bubbled becomes basic. Explain these observations, write appropriate electrode reactions, diagram the cell, label the electrodes as anode and cathode, and indicate the direction of electron flow in the wire.
9. Osmium forms a +8 oxidation state compound with oxygen but no such compound with fluorine. Explain this behavior.
10. Write complete and balanced equations for reactions between the following substances. If no reaction occurs, so indicate.
11. Calculate  $\varepsilon$  for the cell  $\text{Pt} | \text{H}_2 (1.0 \text{ atm}) | \text{H}^+ (1.0\text{M}) || \text{Hg}_2^{2+} (0.10\text{M}) | \text{Hg}$
12. Explain how sodium metal may be prepared from NaOH and iron metal (a preparation reported in the chemical literature)
13. Tungsten forms iodides of empirical formula  $\text{WI}_2$  and  $\text{WI}_3$ . What do you suggest is the likely product from the reaction of tungsten metal with fluorine gas? Give your reasoning.
14. When chromium(II) oxide,  $\text{CrO}$ , is synthesized from pure chromium and oxygen, the actual stoichiometry is found to be  $\text{Cr}_{0.92}\text{O}_{1.00}$ , yet the crystals are electrically neutral. Suggest an explanation.

15. Chromium forms a variety of dimeric species such as the blue  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  ion. What is the formal oxidation state of each chromium atom? The ion has a linear Cr—O—Cr arrangement. Suggest an explanation for this. If it existed, would the equivalent ion with cobalt instead of chromium probably be linear or bent? Explain.
16. If *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{SCN}$  is heated, it forms gaseous ethylenediamine and solid  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2][\text{Cr}(\text{en}(\text{NCS})_4)]$ . Write a balanced chemical equation for this reaction. What are the oxidation states of chromium ions in the reactant and in the two complex ions in the product?
17. The three complex ions  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ , and  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  have all been synthesized, and all are low-spin octahedral complexes. For each complex, determine the oxidation number of Mn, the configuration of the d electrons (how many  $t_{2g}$  and how many  $e_g$ ), and the number of unpaired electrons present.
18. The coordination geometries of  $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$  and  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$  are tetrahedral and octahedral, respectively. Explain why the two have the same room-temperature molar magnetic susceptibility.
19. Give the number of valence electrons surrounding the central transition-metal ion or atom in each of the following:  $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{V}(\text{CO})_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Co}(\text{Co})_4]$ ,  $[\text{HTc}(\text{Co})_5]$ . The hydrogen atoms are covalently bonded to the central metal atom in each case.
20. The melting point of  $\text{TiCl}_4$  ( $-24^\circ\text{C}$ ) lies below those of  $\text{TiF}_4$  ( $284^\circ\text{C}$ ) and  $\text{TiBr}_4$  ( $38^\circ\text{C}$ ). Explain why by considering the covalent-ionic nature of these compounds and the intermolecular forces in each case.
21. Draw the structures of the following:  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ ,  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_4$ , and  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ .
22. Consider  $\text{NbCl}_4$  as reported by D. R. Taylor, J. C. Calabrese, and E. M. Larsen, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 721-722.
- (1) Write a balanced chemical equation for the synthesis as reported here of  $\text{NbCl}_4$ .
  - (2) What structural features suggest metal-metal bonding?
  - (3) What magnetic feature indicates a metal-metal interaction in this (formally)  $d^1$  system.
  - (4) There is no metal-metal bonding in the dimeric  $[\text{NbCl}_5]_2$ . Account for this difference.
  - (5) Draw the structure of  $[\text{NbCl}_5]_2$ .
23. Consider the paper by A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 582-584.
- (1)  $\text{WOCl}_4$  has an oxygen-bridged infinite chain structure, with a melting point of  $209^\circ\text{C}$ . What does the melting point of  $\text{ReOCl}_4$  ( $30^\circ\text{C}$ ) suggest about its structure?
  - (2) Draw the structure of the  $\text{ReOCl}_4$  dimers reported here. How strong is the bridging  $\text{Re}\cdots\text{Cl}$  interaction? How do you know?
  - (3) What does the author suggest is the geometry in that vapor state of (i)  $\text{MoCl}_5$ , (ii)  $\text{WOCl}_4$ ,

(iii)  $\text{WCl}_4$ , and (iv)  $\text{ReOCl}_4$ ? Explain these geometries.

## Chapter 19 The Elements of the Second Transition Series

1. The ferrate(VI) ion,  $\text{FeO}_4^{2-}$ , is such a strong oxidizing agent that it will oxidize aqueous ammonia to nitrogen gas, itself being reduced to iron(III) ion. Write a balanced equation for the reaction.
2. When iron(III) forms a complex with dimethylsulfoxide,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , is the ligating atom likely to be oxygen or the sulfur? Explain your reasoning.
3. Nickel forms a compound of formula  $\text{NiS}_2$ . What are the probable oxidation states of nickel and sulfur? Give your reasoning.
4. The precipitation of iron(III) hydroxide is used to clarify waste waters because the gelatinous compound is very efficient at the entrapment of contaminants. Ignoring the many hydroxoiron(III) species, we can write a simplified equilibrium as:



- (1) Using the ion product constant at  $25^\circ\text{C}$  of  $1.0 \times 10^{-14}$ , and given the solubility product for iron(III) hydroxide as  $2.0 \times 10^{-39}$ , calculate the mathematical relationship between  $[\text{Fe}^{3+}]$  and  $[\text{H}^+]$ .
  - (2) If iron(III) hydroxide is used to clarify a water supply, what concentration of free iron(III) ion will enter the water system if the water supply has a pH of 6.00?
  - (3) What mass of iron(III) hydroxide will be dissolved during the passage of  $1 \times 10^6$  L of water?
5. Dilute hydrochloric acid was added to a metallic-looking compound (A). A colorless gas (B) with a characteristic odor was formed together with a pale green solution of the cation (C).
- The gas (B) was burned in air to give another colorless gas (D) that turned yellow dichromate paper green. Mixing (B) and (D) gave a yellow solid element (E). Depending on the mole ratios, (E) reacted with chlorine gas to give two possible chlorides, (F) and (G).
- Addition of ammonia to a sample of the green cation solution (C) gave a pale blue complex ion (H). Addition of hydroxide ion to another sample of the green solution gave a green gelatinous precipitate (I). Addition of zinc metal to a third sample of the green solution gave a metal (J) that on drying could be reacted with carbon monoxide to give a compound (K) with a low boiling point.
- Identify each of the substances and write balanced chemical equations for each reaction.
6. When a very pale pink salt (A) is heated strongly, a brown-black solid (B) is produced; a deep brown gas (C) is the only other product. Addition of concentrated hydrochloric acid to (B) gives a colorless solution of salt (D), a pale green gas (E), and water. When the pale green gas is bubbled into a solution of sodium bromide, the solution turns brown. The yellow-brown substance (F) can be extracted into dichloromethane and other low polarity solvents.



The brown solid (B) can also be produced when a deep purple solution of the anion (G) is reacted in basic solution with a reducing agent, such as hydrogen peroxide. The other product is a gas (H), which will relight a glowing splint. The anion of compound (A) does not form any insoluble salts, whereas the gas (C) is in equilibrium with colorless gas (I), the latter being favored at low temperatures.

Identify (A) through (I), writing balanced equations for each step.

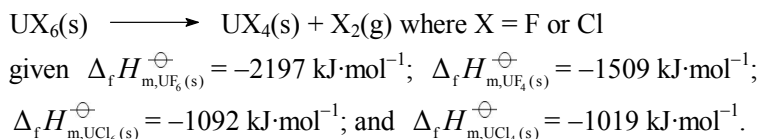
7. A coordination compound has the empirical formula  $\text{PtBr(en)(SCN)}_2$  and is diamagnetic.
  - (1) Examine the d electron configurations on the metal atoms, and explain why the formulation  $[\text{Pt(en)}_2(\text{SCN})_2]$   $[\text{PtBr}_2(\text{SCN})_2]$  is preferred for this substance.
  - (2) Name this compound.
8. Give the number of valence electrons surrounding the central transition-metal ion or atom in each of the following:  $[\text{Cr}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]$ . The hydrogen atoms are covalently bonded to the central iron atom in the third case.
9. Platinum(IV) forms octahedral complexes. Sketch the structures of all the distinct isomers of  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{F}_2]$ , indicating which pairs of structures are mirror images of each other.
10. In what directions do you expect the bond length and vibrational frequency of a free CO molecule to change when it becomes a CO ligand in a  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  molecule? Explain your reasoning.
11. What evidence is there for metal-to-metal interactions in compounds containing square complexes of  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , and  $\text{Pt}^{\text{II}}$  stacked so the metal atoms form chains perpendicular to the parallel planes of the complexes?
12. Show with sketches the structures of the  $\alpha$  and  $\beta$  forms  $\text{PdCl}_2$ . What role direct metal-metal bonding thought to play in each?
13. Consider the work by K. G. Caulton and F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 6517-6518.
  - (1) What evidence do the authors present for the presence of a Rh—Rh single bond?
  - (2) Show the orbital overlap that is responsible for the formation of this Rh—Rh bond.
  - (3) Should the molecule be paramagnetic or diamagnetic? Explain your reasoning.
14. Rh complexes are reported in the article by M. J. Bennett and P. B. Donaldson, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 655-660.
  - (1) What is the geometry about Rh in the complex  $\text{Rh}(\text{Pph}_3)_3\text{Cl}$  as reported here? What is the oxidation state of Rh?
  - (2) Show orbital overlap diagrams of the metal to ligand  $\pi$  back-bond that is involved in the “ $\pi$  acidity” of the unique phosphine ligand.
  - (3) Why is metal to ligand  $\pi$  back-bonding strongest in the bond to the  $\text{Pph}_3$  ligand that is uniquely trans to  $\text{Cl}^-$ ?

## Chapter 20 Scandium, Yttrium, the Lanthanides and the Actinides

1. Write balanced equations for the following chemical reactions:

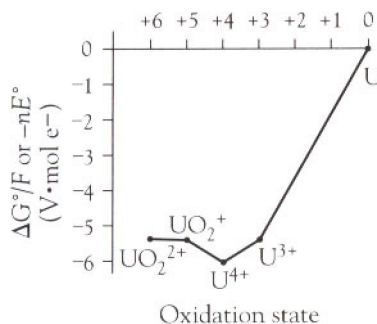
- (1) europium with water
- (2) uranium(VI) oxide with sulfuric acid

2. Calculate the enthalpy change for the reaction:



Explain the difference in your two calculated values.

3. Lanthanum only forms a trifluoride whereas cerium forms both a trifluoride and tetrafluoride. Identify the reason for the difference on the basis of Born-Haber cycle calculations for each of the four possibilities ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LaF}_4$ ,  $\text{CeF}_3$ , and  $\text{CeF}_4$ ). Assume the  $\text{MX}_3$  lattice energy to be  $-5000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and the  $\text{MX}_4$  lattice energy to be  $-8400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Obtain the other necessary values from data tables.
4. Using the following Forst diagram, comment on the redox chemistry of uranium.



5. The standard potential for the  $\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})/\text{PuO}_2^+(\text{aq})$  half reaction is +1.02 V while that for the  $\text{PuO}_2^+/\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$  half reaction is +1.04V. Calculate the equilibrium constant for the disproportionation of the  $\text{PuO}_2^+(\text{aq})$  ion. Under what pH conditions could the disproportionation be minimized?
6. Write balanced chemical equations representing
- (1) Preparation of anhydrous  $\text{PrCl}_3$ .
  - (2) Reduction of  $\text{CeO}_2$  in aqueous HCl solution by  $\text{Sn}^{2+}$ .
  - (3) Dissolution of  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in aqueous HCl.
  - (4) Oxidation of  $\text{Ce}^{3+}$  in aqueous  $\text{HNO}_3$  by  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .
  - (5) Reduction of aqueous  $\text{Eu}^{3+}$  with Zn.
7. Discuss the pH and anion dependence of the  $\text{Ce}^{\text{III}}-\text{Ce}^{\text{IV}}$  couple.
8. Explain the increase in hydrolysis that takes place from La to Lu, as the size of the ions  $\text{M}^{3+}$

- decreases through the lanthanide contraction.
9. Consider the Nd complex reported by R. A. Anderson, D. H. Templeton, and A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1962-1965.
- (1) Write balanced chemical equations for the synthesis (two steps) of the title compound.
  - (2) Calculate the percentage yield.
  - (3) Prepare diagrams of each class of oxygen as found in this structure: (i) terminal, (ii) edge bridging, and (iii) trigonal face bridging.
  - (4) What geometry is defined by the Nd<sub>6</sub> group?
  - (5) Based on the reported magnetic susceptibility data, what is the number of unpaired electrons per Nd atom? What is the formal charge on each Nd? What is the ground-state electron configuration for each Nd?
10. Two types of lanthanide compounds are described by D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, and P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1166-1172.
- (1) Write balanced chemical equations for the preparations, as reported here, of the adducts [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(Pph<sub>3</sub>O)], where M = La, Eu, or Lu. What is the oxidation state of the metal in these complexes?
  - (2) These complexes contain the monoanionic bis(trimethylsilyl)amido ligands [N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, and the neutral triphenylphosphine oxide ligand (ph<sub>3</sub>PO). Draw a Lewis diagram for each of these ligands, and classify each nonhydrogen atom in these ligands according to the AB<sub>x</sub>E<sub>y</sub> system. What hybridization is appropriate for each nonterminal atom in these ligands?
  - (3) What is the coordination geometry about La in the complex from (1)?
  - (4) Write balanced chemical equations for the syntheses, as reported here, of the μ-peroxo dimmers [M<sub>2</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)(ph<sub>3</sub>PO)<sub>2</sub>], where M = La, Pr, Sm, or Eu.
  - (5) What is unusual about the peroxo bridge that is reported here? (Compare the O—O distance with those found in Table 18-2.) Should this be considered to be an O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ligand?
11. Consider the work by R. T. Paine, R. R. Ryan, and L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1113-1117.
- (1) Write balanced chemical equations for the hydrolytic preparations reported here of UOF<sub>4</sub> and UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.
  - (2) How is water slowly obtained in the stoichiometric amounts necessary for limited hydrolysis of UF<sub>6</sub>?
  - (3) How is the controlled hydrolysis reported here different from total hydrolysis in the presence of excess water?
  - (4) What evidence do the authors cite for an oxygen in a “terminal, axial position”? For what other MOF<sub>4</sub> systems is terminal-axial placement of oxygen found?
  - (5) How many different coordination environments are realized by F<sup>-</sup> groups in this structure?

## 附 录

### 附录 I-1 SI 单位制的词头

表示的因数	词头名称	词头符号	表示的因数	词头名称	词头符号
$10^{18}$	艾[可萨]	E (exa)	$10^{-1}$	分	d (deci)
$10^{15}$	拍[它]	P (peta)	$10^{-2}$	厘	c (centi)
$10^{12}$	太[拉]	T (tera)	$10^{-3}$	毫	m (milli)
$10^9$	吉[咖]	G (giga)	$10^{-6}$	微	$\mu$ (micro)
$10^6$	兆	M (mega)	$10^{-9}$	纳[诺]	n (nano)
$10^3$	千	k (kilo)	$10^{-12}$	皮[柯]	p (pico)
$10^2$	百	h (hecto)	$10^{-15}$	飞[母托]	f (femto)
$10^1$	十	da (deca)	$10^{-18}$	阿[托]	a (atto)

### 附录 I-2 曾用单位、导出单位与 SI 单位的换算

物 理 量	换 算 单 位
长度	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ , $1 \text{ in} = 2.54 \times 10^{-2} \text{ m}$
质量	$1(\text{市})\text{斤} = 0.5 \text{ kg}$ , $1(\text{市})\text{两} = 50 \text{ g}$ , $1 \text{ b}(\text{磅}) = 0.454 \text{ kg}$ , $1 \text{ oz}(\text{盎司}) = 28.3 \times 10^{-3} \text{ kg}$
压力	$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , $1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr} = 133.3 \text{ Pa}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
温度	$\frac{T}{\text{K}} = \frac{t}{\text{C}} + 273.15$ $\frac{F}{\text{F}} = \frac{9}{5} \frac{T}{\text{K}} - 459.67 = \frac{9}{5} \frac{t}{\text{C}} + 32$
能量	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ , $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ , $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$
电量	$1 \text{ esu}(\text{静电单位库仑}) = 3.335 \times 10^{-10} \text{ C}$ $R(\text{气体常数}) = 1.986 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08206 \text{ dm}^{-3} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
其它	$1 \text{ eV}/\text{粒子}$ 相当于 $96.5 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-1} = 12.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1 \text{ D}(\text{Debye}) = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

附录 II 一些常数的物理化学常数  
 (IUPAC 1988 推荐值)

名 称	符 号	数 值 和 单 位
理想气体摩尔体积	$V_m$	$22.41410 \pm 0.00019 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (273.15K, 101.3 kPa) $22.71108 \pm 0.00019 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (273.15K, 100 kPa)
标准压力	$p^\ominus$	1 bar = $10^5$ Pa
摩尔气体常数	R	$8.314510$ (70) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Boltzman 常数	$k$	$1.380658$ (12) $\times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Avogadro 常数	$N_A$	$6.0221367$ (36) $\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
水的三相点	$T_{\text{tp}}(\text{H}_2\text{O})$	273.16K
水的沸点	$t_{\text{b}}(\text{H}_2\text{O})$	$99.975^\circ\text{C}$ (1990.1.1)
Faraday 常数	$F$	$9.6485309$ (29) $\times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Planck 常数	$h$	$6.6260755$ (40) $\times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
真空光速	$c_0$	$299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
电子电荷	$e$	$1.60217733$ (49) $\times 10^{-19} \text{ C}$
电子质量	$m_e$	$9.1093897$ (54) $\times 10^{-31} \text{ kg}$
Rydberg 常数	$R_\infty$	$10973731.534$ (13) $\text{m}^{-1}$
Bohr 半径	$a_0$	$5.29177249$ (24) $\times 10^{-11} \text{ m}$
Bohr 磁子	$\mu_B$	$9.2740154$ (31) $\times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
真空电容率	$\epsilon_0$	$8.854187816 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
原子质量常量 $\frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$	$m_u$	$1.6605402$ (10) $\times 10^{-27} \text{ kg} = 1 \text{ u}$

### 附录 III 不同摄氏温度 $t$ 下水的蒸气压 $p$

$t / ^\circ\text{C}$	$p / \text{Pa}$	$t / ^\circ\text{C}$	$p / \text{Pa}$	$t / ^\circ\text{C}$	$p / \text{Pa}$
-14.0	208.0	36.0	5941.2	86.0	$6.011 \times 10^4$
-12.0	244.4	38.0	6625.0	88.0	$6.494 \times 10^4$
-10.0	286.5	40.0	7375.9	90.0	$7.010 \times 10^4$
-8.0	335.2	42.0	8199	92.0	$7.559 \times 10^4$
-6.0	390.8	44.0	9103	94.0	$8.145 \times 10^4$
-4.0	454.6	46.0	$1.0086 \times 10^4$	96.0	$8.767 \times 10^4$
-2.0	527.4	48.0	$1.1168 \times 10^4$	98.0	$9.430 \times 10^4$
0.0	610.5	50.0	$1.2334 \times 10^4$	100.0	$1.0132 \times 10^5$
2.0	705.8	52.0	$1.3611 \times 10^4$	102	$1.0878 \times 10^5$
4.0	813.4	54.0	$1.5000 \times 10^4$	104	$1.1667 \times 10^5$
6.0	935.0	56.0	$1.6505 \times 10^4$	106	$1.2504 \times 10^5$
8.0	1072.6	58.0	$1.8142 \times 10^4$	108	$1.3391 \times 10^5$
10.0	1227.8	60.0	$1.9916 \times 10^4$	110	$1.4327 \times 10^5$
12.0	1402.3	62.0	$2.1834 \times 10^4$	112	$1.5315 \times 10^5$
14.0	1598.1	64.0	$2.3906 \times 10^4$	114	$1.6363 \times 10^5$
16.0	1817.7	66.0	$2.6143 \times 10^4$	116	$1.7464 \times 10^5$
18.0	2063.4	68.0	$2.8554 \times 10^4$	120	$1.9853 \times 10^5$
20.0	2337.8	70.0	$3.116 \times 10^4$	150	$4.7602 \times 10^5$
22.0	2643.4	72.0	$3.394 \times 10^4$	200	$15.544 \times 10^5$
24.0	2983.3	74.0	$3.696 \times 10^4$	250	$39.754 \times 10^5$
26.0	3360.9	76.0	$4.018 \times 10^4$	300	$85.903 \times 10^5$
28.0	3779.5	78.0	$4.364 \times 10^4$	350	$165.321 \times 10^5$
30.0	4242.8	80.0	$4.734 \times 10^4$	370	$210.238 \times 10^5$
32.0	4754.7	82.0	$5.132 \times 10^4$	374	$220.604 \times 10^5$
34.0	5319.3	84.0	$5.557 \times 10^4$		

摘自 Robert C. West, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69 ed., 1988—1989, D 189—191. 已换算成 SI 单位.

### 附录 IV 常见物质的 $\Delta_f H_m^\circ$ 、 $\Delta_f G_m^\circ$ 和 $S_m^\circ$

(298.15K, 101.3kPa; 水溶液中溶质的标准态为  $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

物 质	$\Delta_f H_m^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_m^\circ$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S_m^\circ$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Ag(s)	0.0	0.0	42.55
Ag <sup>+</sup> (aq)	105.58	77.21	72.68
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq)	-111.3	-17.2	245
AgCl(s)	-127.07	-109.80	96.2
AgBr(s)	-100.4	-96.9	107.1
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (s)	-731.74	-641.83	218
AgI(s)	-61.84	-66.19	115
Ag <sub>2</sub> O(s)	-31.1	-11.2	121
Ag <sub>2</sub> S(s, α)	-32.59	-40.67	144.0
AgNO <sub>3</sub> (s)	-124.4	-33.47	140.9
Al(s)	0.0	0.0	28.33
Al <sup>3+</sup> (aq)	-531	-485	-322
AlCl <sub>3</sub> (s)	-704.2	-628.9	110.7
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1676	-1582	50.92
B(s, β)	0.0	0.0	5.86
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1272.8	-1193.7	53.97
BCl <sub>3</sub> (g)	-404	-388.7	290.0
BCl <sub>3</sub> (l)	-427.2	-387.4	206
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	35.6	86.6	232.0
Ba(s)	0.0	0.0	62.8
Ba <sup>2+</sup> (aq)	-537.64	-560.4	9.6
BaCl <sub>2</sub> (s)	-858.6	-810.4	123.7
BaO(s)	-548.10	-520.41	72.09
Ba(OH) <sub>2</sub> (s)	-944.7	—	—
BaCO <sub>3</sub> (s)	-1216	-1138	112
BaSO <sub>4</sub> (s)	-1473	-1362	132
Br <sub>2</sub> (l)	0.0	0.0	152.23
Br <sup>-</sup> (aq)	-121.5	-104.0	82.4
Br <sub>2</sub> (g)	30.91	3.14	245.35
HBr(g)	-36.40	-53.43	198.59
HBr(aq)	-121.5	-104.0	82.4

附录 IV(续表)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
-----	--	--	--



Ca(s)	0.0	0.0	41.2
Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542.83	-553.54	-53.1
CaF <sub>2</sub> (s)	-1220	-1167	68.87
CaCl <sub>2</sub> (s)	-795.8	-748.1	105
CaO(s)	-635.09	-604.04	39.75
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-986.09	-898.56	83.39
CaCO <sub>3</sub> (s, 方解石)	-1206.9	-1128.8	92.9
CaSO <sub>4</sub> (s, 无水石膏)	-1434.1	-1321.9	107
C(石墨)	0.0	0.0	5.74
C(金刚石)	1.0987	2.900	2.38
C(g)	716.68	671.21	157.99
CO(g)	-110.52	-137.15	197.56
CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	-394.36	213.6
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-667.14	-527.90	-56.9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-691.99	-586.85	91.2
CO <sub>2</sub> (aq)	-413.8	-386.0	118
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq, 非电离)	-699.65	-623.16	187
CCl <sub>4</sub> (l)	-135.4	-65.2	216.4
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.7	-166.4	127
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.7	-174.9	161
HCOOH(l)	-424.7	-361.4	129.0
CH <sub>3</sub> COOH(l)	-484.5	-390	160
CH <sub>3</sub> COOH(aq, 非电离)	-485.76	-396.6	179
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq)	-486.01	-369.4	86.6
CH <sub>3</sub> CHO(l)	-192.3	-128.2	160
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	-50.75	186.15
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226.75	209.20	200.82
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.26	68.12	219.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	-32.89	229.5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.85	-23.49	269.9
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (g, 丁二烯-1,2)	165.5	201.7	293.0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g, 丁烯-1,)	1.17	72.04	307.4
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-124.73	-15.71	310.0

附录 IV(续表)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	82.93	129.66	269.2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49.03	-124.50	172.8
Cl <sub>2</sub> (g)	0.0	0.0	222.96
Cl <sup>-</sup> (aq)	-167.16	-131.26	56.5
HCl(g)	-92.31	-95.30	186.80
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-99.2	-3.3	162
Co(s)(α, 六方)	0.0	0.0	30.4
Co(OH) <sub>2</sub> (s, 桃红)	-539.7	-454.4	79
Cr(s)	0.0	0.0	23.8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1140	-1058	81.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-1490	-1301	262
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-881.2	-727.9	50.2
Cu(s)	0.0	0.0	33.15
Cu <sup>+</sup> (aq)	71.67	50.00	41
Cu <sup>2+</sup> (aq)	64.77	65.52	-99.6
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (aq)	-348.5	-111.3	274
Cu <sub>2</sub> O(s)	-169	-146	93.14
CuO(s)	-157	-130	42.63
Cu <sub>2</sub> S(s, α)	-79.5	-86.2	121
CuS(s)	-53.1	-53.6	66.5
CuSO <sub>4</sub> (s)	-771.36	-661.9	109
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O(s)	-2279.7	-1880.06	300
F <sub>2</sub> (g)	0.0	0.0	202.7
F <sup>-</sup> (aq)	-332.6	-278.8	-14
F(g)	78.99	61.92	158.64
Fe(s)	0.0	0.0	27.3
Fe <sup>2+</sup> (aq)	-89.1	-78.87	-138
Fe <sup>3+</sup> (aq)	-48.5	-4.6	-316
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s, 赤铁矿 <sup>+</sup> )	-824.2	-742.2	87.40
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s, 磁铁矿 <sup>+</sup> )	-1120.9	-1015.46	146.44
H <sub>2</sub> (g)	0.0	0.0	130.57
H <sup>+</sup> (aq)	0.0	0.0	0.0
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	-285.85	-237.19	69.96

附录 IV(续表)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_m^\ominus$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$S_m^\ominus$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Hg(g)	61.32	31.85	174.8
HgO(s, 红)	-90.83	-58.66	70.29
HgS(s, 红)	-58.2	-50.6	82.4
HgCl <sub>2</sub> (s)	-224	-179	146
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	-265.2	-210.78	192
I <sub>2</sub> (s)	0.0	0.0	116.14
I <sub>2</sub> (g)	62.438	19.36	260.6
I <sup>-</sup> (aq)	-55.19	-51.59	111
HI(g)	25.9	1.30	206.48
K(s)	0.0	0.0	64.18
K <sup>+</sup> (aq)	-252.4	-283.3	103
KCl(s)	-436.75	-409.2	82.59
KI(s)	-327.90	-324.89	106.32
KOH(s)	-424.76	-379.1	78.87
KClO <sub>3</sub> (s)	-397.7	-296.3	143
KMnO <sub>4</sub> (s)	-837.2	-737.6	171.7
Mg(s)	0.0	0.0	32.68
Mg <sup>2+</sup> (aq)	-466.85	-454.8	-138
MgCl <sub>2</sub> (s)	-641.32	-591.83	89.62
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(s)	-2499.0	-2215.0	366
MgO(s, 方镁石)	601.70	-569.44	26.9
Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	-924.54	-833.58	63.18
MgCO <sub>3</sub> (s, 菱镁石)	-1096	-1012	65.7
MgSO <sub>3</sub> (s)	-1285	-1171	91.6
Mn(s, α)	0.0	0.0	32.0
Mn <sup>2+</sup> (aq)	-220.7	-228.0	-73.6
MnO <sub>2</sub> (s)	-520.03	-465.18	53.05
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-518.4	-425.1	189.9
MnCl <sub>2</sub> (s)	-481.29	-440.53	118.2
Na(s)	0.0	0.0	51.21
Na <sup>+</sup> (aq)	-240.2	-261.89	59.0
NaCl(s)	-411.15	-384.15	72.13
Na <sub>2</sub> O(s)	-414.2	-375.5	75.06

附录 IV(续表)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
-----	--	--	--

NaOH(s)	- 425.61	- 379.53	64.45
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	- 1130.7	- 1044.5	135.0
NaI(s)	- 287.8	- 286.1	98.53
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s)	- 510.87	- 447.69	94.98
HNO <sub>3</sub> (l)	- 174.1	- 80.79	155.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	- 207.4	- 111.3	146
NH <sub>3</sub> (g)	- 46.11	- 16.5	192.3
NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O(aq, 非电离)	- 366.12	- 263.8	181
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	- 132.5	- 79.37	113
NH <sub>4</sub> Cl(s)	- 314.4	- 203.0	94.56
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	- 365.6	- 184.0	151.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	- 901.90	—	187.5
N <sub>2</sub> (g)	0.0	0.0	191.5
NO(g)	90.25	86.57	210.65
NOBr(g)	82.17	82.42	273.5
NO <sub>2</sub> (g)	33.2	51.30	240.0
N <sub>2</sub> O(g)	82.05	104.2	219.7
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.16	97.85	304.2
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	95.40	159.3	238.4
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	50.63	149.2	121.2
NiO(s)	- 240	- 212	38.0
O <sub>3</sub> (g)	143	163	238.8
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205.03
OH <sup>-</sup> (aq)	- 229.99	- 157.29	- 10.8
H <sub>2</sub> O(l)	- 285.84	- 237.19	69.94
H <sub>2</sub> O(g)	- 241.82	- 228.59	188.72
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	- 187.8	- 120.4	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	- 191.2	- 134.1	144
P(s, 白)	0.0	0.0	41.09
P(红)(s, 三斜)	- 17.6	- 12.1	22.8
PCl <sub>3</sub> (g)	- 287	- 268.0	311.7
PCl <sub>5</sub> (s)	- 443.5	—	—
Pb(s)	0.0	0.0	64.81

附录 IV(续表)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Pb <sup>2+</sup> (aq)	-1.7	-24.4	10
PbO(s, 黄)	-215.33	-187.90	68.70
PbO <sub>2</sub> (s)	-277.40	-217.36	68.62
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-718.39	-601.24	211.29
H <sub>2</sub> S(g)	-20.6	-33.6	205.7
H <sub>2</sub> S(aq)	-40	-27.9	121
HS <sup>-</sup> (aq)	-17.7	12.0	63
S <sup>2-</sup> (aq)	33.2	85.9	-14.6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-813.99	-690.10	156.90
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-887.34	-756.00	132
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-909.27	-744.63	20
SO <sub>2</sub> (g)	-296.83	-300.19	248.1
SO <sub>3</sub> (g)	-395.7	-371.1	256.6
Si(s)	0.0	0.0	18.8
SiO <sub>2</sub> (s, 石英)	-910.94	-856.67	41.84
SiF <sub>4</sub> (g)	-1614.9	-1572.7	282.4
SiCl <sub>4</sub> (l)	-687.0	-619.90	240
SiCl <sub>4</sub> (g)	-657.01	-617.01	330.6
Sn(s, 白)	0.0	0.0	51.55
Sn(s, 灰)	-2.1	0.13	44.14
SnO(s)	-286	-257	56.5
SnO <sub>2</sub> (s)	-580.7	-519.7	52.3
SnCl <sub>2</sub> (s)	-325	—	—
SnCl <sub>4</sub> (s)	-511.3	-440.2	259
Zn(s)	0.0	0.0	41.6
Zn <sup>2+</sup> (aq)	-153.9	-147.0	-112
ZnO(s)	-348.3	-318.3	43.64
ZnCl <sub>2</sub> (aq)	-488.19	-409.5	0.8
ZnS(S, 闪锌矿)	-206.0	-201.3	57.7

摘自 Robert C. West, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69 ed., 1988—1989, D 50—93, D 96—97, 已换算成 SI 单位。

附录 V 弱酸、弱碱的电离平衡常数  $K$

弱电解质	$t / ^\circ\text{C}$	电离常数	弱电解质	$t / ^\circ\text{C}$	电离常数
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	18	$K_1=5.62 \times 10^{-3}$	$\text{H}_2\text{S}$	18	$K_1=9.1 \times 10^{-8}$
	18	$K_2=1.70 \times 10^{-7}$		18	$K_2=1.1 \times 10^{-12}$
	18	$K_3=3.95 \times 10^{-12}$	$\text{HSO}_4^-$	25	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	20	$7.3 \times 10^{-10}$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	18	$K_1=1.54 \times 10^{-2}$
$\text{HBrO}$	25	$2.06 \times 10^{-9}$		18	$K_2=1.02 \times 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	25	$K_1=4.30 \times 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	30	$K_1=2.2 \times 10^{-10}$
	25	$K_2=5.61 \times 10^{-11}$		30	$K_2=2 \times 10^{-12}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25	$K_1=5.90 \times 10^{-2}$	$\text{HCOOH}$	25	$1.77 \times 10^{-4}$
	25	$K_2=6.40 \times 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	25	$1.76 \times 10^{-5}$
$\text{HCN}$	25	$4.93 \times 10^{-10}$	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	25	$1.4 \times 10^{-3}$
$\text{HClO}$	18	$2.95 \times 10^{-5}$	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	25	$3.32 \times 10^{-2}$
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	25	$K_1=1.8 \times 10^{-1}$	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	20	$K_1=7.1 \times 10^{-4}$
	25	$K_2=3.20 \times 10^{-7}$	(柠檬酸)	20	$K_2=1.68 \times 10^{-5}$
$\text{HF}$	25	$3.53 \times 10^{-4}$		20	$K_3=4.1 \times 10^{-7}$
$\text{HIO}_3$	25	$1.69 \times 10^{-1}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25	$1.77 \times 10^{-5}$
$\text{HIO}$	25	$2.3 \times 10^{-11}$	$\text{AgOH}$	25	$1 \times 10^{-2}$
$\text{HNO}_2$	12.5	$4.6 \times 10^{-4}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	25	$K_1=5 \times 10^{-9}$
$\text{NH}_4^+$	25	$5.64 \times 10^{-10}$		25	$K_2=2 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	25	$2.4 \times 10^{-12}$	$\text{Be}(\text{OH})_2$	25	$K_1=1.78 \times 10^{-6}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	25	$K_1=7.52 \times 10^{-3}$		25	$K_2=2.5 \times 10^{-9}$
	25	$K_2=6.23 \times 10^{-8}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	25	$K_2=6 \times 10^{-2}$
	25	$K_3=2.2 \times 10^{-13}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	25	$K_1=8 \times 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	25	$6.3 \times 10^{-5}$	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	25	$K_1=8.5 \times 10^{-5}$
$\text{HOCN}$	25	$3.3 \times 10^{-4}$		25	$K_2=7.1 \times 10^{-8}$
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (邻苯二甲酸)	25	$K_1=1.1 \times 10^{-3}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	25	$1.52 \times 10^{-9}$
	25	$K_2=3.9 \times 10^{-6}$			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	25	$1.05 \times 10^{-10}$			

摘自 Robert C. West , CRC Handbook of Chemistry and Physics , 69 ed., 1988—1989 , D159—164 ( ~0.1—0.01N ) .

附录 VI 常见难溶电解质的溶度积  $K_{sp}$ (298K)

难溶电解质	$K_{sp}$	难溶电解质	$K_{sp}$
AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \times 10^{-17}$
AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2.64 \times 10^{-39}$
AgI	$8.51 \times 10^{-17}$	FeS	$1.59 \times 10^{-19}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.45 \times 10^{-12}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.45 \times 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-12}$	HgS (黑)	$6.44 \times 10^{-53}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.20 \times 10^{-5}$	MgCO <sub>3</sub>	$6.82 \times 10^{-6}$
Ag <sub>2</sub> S(α)	$6.69 \times 10^{-50}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.61 \times 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> S(β)	$1.09 \times 10^{-49}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2.06 \times 10^{-13}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-33}$	MnS	$4.65 \times 10^{-14}$
BaCO <sub>3</sub>	$2.58 \times 10^{-9}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$5.47 \times 10^{-16}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.07 \times 10^{-10}$	NiS	$1.07 \times 10^{-21}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1.17 \times 10^{-10}$	PbCl <sub>2</sub>	$1.17 \times 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$4.96 \times 10^{-9}$	PbCO <sub>3</sub>	$1.46 \times 10^{-13}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2.34 \times 10^{-9}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1.77 \times 10^{-14}$
CaF <sub>2</sub>	$1.46 \times 10^{-10}$	PbF <sub>2</sub>	$7.12 \times 10^{-7}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.07 \times 10^{-33}$	PbSO <sub>4</sub>	$1.82 \times 10^{-8}$
CaSO <sub>4</sub>	$7.10 \times 10^{-5}$	PbS	$9.04 \times 10^{-29}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$5.27 \times 10^{-15}$	PbI <sub>2</sub>	$8.49 \times 10^{-9}$
CdS	$1.40 \times 10^{-29}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$1.42 \times 10^{-20}$
Co(OH) <sub>2</sub> (桃红)	$1.09 \times 10^{-15}$	SrCO <sub>3</sub>	$5.60 \times 10^{-10}$
Co(OH) <sub>2</sub> (蓝)	$5.92 \times 10^{-15}$	SrSO <sub>4</sub>	$3.44 \times 10^{-7}$
CoS(α)	$4.0 \times 10^{-21}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1.19 \times 10^{-10}$
CoS(β)	$2.0 \times 10^{-25}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (γ)	$6.68 \times 10^{-17}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$7.0 \times 10^{-31}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (β)	$7.71 \times 10^{-17}$
CuI	$1.27 \times 10^{-12}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (ε)	$4.12 \times 10^{-17}$
CuS	$1.27 \times 10^{-36}$	ZnS	$2.93 \times 10^{-25}$

摘自 Robert C. West, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69 ed., 1988—1989, B 207—208.



附录 VII-1 酸性溶液中的标准电极电势  $\varphi_m^\ominus$  (298K)

	电 极 反 应	$\varphi^\ominus / \text{V}$
Ag	$\text{AgBr} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+ 0.07133
	$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.2223
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+ 0.4470
	$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	+ 0.7996
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1.662
As	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.248
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.560
Bi	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+ 0.1583
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0.320
Br	$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	+ 1.066
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.482
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2.868
Cl	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.189
	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+ 1.358
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.451
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.611
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.214
	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{HClO}_2$	+ 1.277
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.645
Co	$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	+ 1.83
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.232
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+ 0.153
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+ 0.3419
	$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	+ 0.522
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0.447
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+ 0.358
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771

附录 VII-1 (续表)

	电 极 反 应	$\varphi^\circ / \text{V}$
--	---------	----------------------------

H	$2\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2$	0.0000
Hg	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.281
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	+ 0.7973
	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	+ 0.851
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	+ 0.920
I	$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+ 0.5355
	$\text{I}_3^- + 2\text{e} = 3\text{I}^-$	+ 0.536
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.195
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.439
K	$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	+ 2.931
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	- 2.372
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	- 1.185
	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0.558
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.224
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.507
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.679
Na	$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	- 2.71
N	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.957
	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.803
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0.983
	$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.035
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0.934
	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HNO}_2$	+ 1.065
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0.695
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.776
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.229
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 0.276
Pb	$\text{PbI}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	- 0.365
	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0.3588
	$\text{PbCl}_2 + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	- 0.2675

附录 VII-1 (续表)

	电 极 反 应	$\varphi^\circ / \text{V}$
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0.1262
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455
	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.6913
S	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.449
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$	+0.142
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.172
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.010
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.152
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.581
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0.151
V	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.254
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0.337
	$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.00
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0.7618

### 附录 VII -2 碱性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\circ$ (298K)

	电 极 反 应	$\varphi^\circ / \text{V}$
Ag	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.691
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0.342
Al	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.33
As	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68
	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71
Br	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0.61
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.761
Cl	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.33
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.36
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0.66
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.81
Co	$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73

附录 VII-2 (续表)

	电 极 反 应	$\varphi^\circ / \text{V}$
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{e} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+ 0.108
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+ 0.17
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e} = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	- 1.48
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	- 1.2
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	- 0.13
Cu	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0.360
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	- 0.56
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0.8277
Hg	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+ 0.0977
I	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+ 0.26
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+ 0.485
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	- 2.690
Mn	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	- 1.56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0.595
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0.60
N	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+ 0.01
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	+ 0.401
S	$\text{S} + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$	- 0.47627
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0.93
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	- 0.571
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0.08
Sb	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	- 0.66
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	- 0.93
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	- 0.909

摘自 Robert C. West, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69 ed., 1988—1989, D 151—158.

附录 VIII 常见配(络)离子的稳定常数  $K_{\text{稳}}$

配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1.3 \times 10^{21}$	$\text{FeCl}_3$	98
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.1 \times 10^7$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1.0 \times 10^{35}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$3.7 \times 10^7$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2 \times 10^{20}$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2.0 \times 10^{16}$	$\text{Fe}(\text{NCS})_2^{2+}$	$2.2 \times 10^3$
$\text{AlF}_6^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$	$\text{FeF}_3$	$1.13 \times 10^{12}$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$6.0 \times 10^{18}$	$\text{HgCl}_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$
$\text{CdCl}_4^{2-}$	$6.3 \times 10^2$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.3 \times 10^7$	$\text{HgI}_4^{2-}$	$6.8 \times 10^{29}$
$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$	$4.0 \times 10^3$	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.9 \times 10^{19}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.3 \times 10^5$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.0 \times 10^{31}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$2 \times 10^{35}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$9.1 \times 10^7$
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^3$	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$	$3 \times 10^8$
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{24}$	$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{11}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$2.0 \times 10^{30}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$5 \times 10^{16}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$7.2 \times 10^{10}$	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$4.0 \times 10^7$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.1 \times 10^{13}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$4.6 \times 10^{17}$
		$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.9 \times 10^9$

摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 13 ed., 1985(5)71—91.

### 附录 IX 常见溶剂的 $K_b$ 和 $K_f^*$

溶 剂	$t_b / ^\circ\text{C}$	$K_b / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$t_b / ^\circ\text{C}$	$K_f / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	100	0.512	0.0	1.855
乙醇	78.5	1.22	-117.3	—
丙酮	56.2	1.71	-95.35	—
苯	80.1	2.53	5.5	4.9
乙酸	117.9	3.07	16.6	3.9
氯仿	61.7	3.63	-63.5	—
萘	218.9	5.80	80.5	6.87
硝基苯	210.8	5.24	5.7	7.00
苯酚	181.7	3.56	43	7.40

\* 摘自 R. C. West, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69 ed., (1989), D p. 186.

### 附录 X 常见化学键的键焓(298K, $p^\circ$ )

$\frac{E_{X-Y}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	H	F	Cl	Br	I	O	S	N	P	C	Si
单 键	H	436									
	F	565	155								
	Cl	431	252	243							
	Br	368	239	218	193						
	I	297	—	209	180	151					
	O	465	184	205	—	201					
	S	364	340	272	214	—	—	264			
	N	389	272	201	243	201	201	247	159		
	P	318	490	318	272	214	352	230	300	214	
	C	415	486	327	276	239	343	289	293	264	331
	Si	320	540	360	289	214	368	226	—	214	281
双 键	C=C	620	C=N	615	C=O	708	C=S	578			
	O=O	498	N=N	419	S=O	420	S=S	423			
叁 键	C≡C	812	N≡N	945	C≡N	879	C≡O	1072			

### XI 在标准状况下一些有机物的燃烧热

化合物	$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	化合物	$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
CH <sub>4</sub> (g)	-886.95	HCHO(g)	-563.05
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	-1298.39	CH <sub>3</sub> COOH(l)	-870.69
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	-1409.62	(COOH) <sub>2</sub> (s)	-245.78
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-1558.39	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH(s)	-3224.45
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g)	-2056.56	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH (晶体)硬脂酸	-11263.85
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-2217.91	CCl <sub>4</sub> (l)	-155.91
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-2875.76	CHCl <sub>3</sub> (l)	-372.86
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-2868.90	CH <sub>3</sub> Cl(g)	-688.47
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (l) 丁烯	-2715.98	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl(l)	-3137.93
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (l) 戊烷	-3532.77	COS(g) 硫化羰	-552.60
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	-3264.58	CS <sub>2</sub> (l)	-1074.26
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l) 环己烷	-3916.16	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	-1086.8
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (l) 甲苯	-3906.21	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-631.39
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (l) 对二甲苯	-4548.51	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (l)	-3094.87
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (s) 萘	-5148.92	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (l)	-3393.74
CH <sub>3</sub> OH(l)	-725.94	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (晶体)葡萄糖	-2813.14
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-1365.44	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (晶体)蔗糖	-564.3
CH <sub>3</sub> CHO(g)	-1191.3	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O(晶体)樟脑	-5897.98
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (l)	-1801.16	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> (l)	-1191.72
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (l)		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (l) 甘油	-1662.80
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> (l)	-2728.29	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH(s)	-3059.76
HCOOH(l)	-269.61		



## APPENDIX XII INORGANIC NOMENCLATURE

As the complexity of the compounds studied by inorganic chemists increases, the difficulty of unambiguously describing these compounds with simple names increases. Rules of nomenclature seldom anticipate the difficulties associated with naming novel compounds with unusual structures. Nevertheless, it is important to be aware of the approved conventions for naming inorganic compounds. The following paragraphs have been excerpted and adapted from the rules issued by the International Commission on the Nomenclature of Inorganic Chemistry. Current American usage differs from these rules in some respects, and, in this text, a few liberties have been taken which the author believes will not cause the reader any confusion.

### NAMES AND FORMULAS OF IONIC COMPOUNDS

Recall that ionic compounds usually consist of chemical combinations of metals and nonmetals. The metals form the positive ions and the nonmetals form the negative ions. Let's examine the naming of positive ions, then the naming of negative ones. After that, we will consider how to put the names of the ions together to identify the complete ionic compound.

#### 1. Positive Ions (Cations)

a. Cations formed from metal atoms have the same name as the metal:

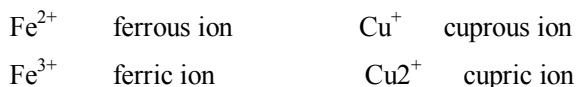


Ions formed from a single atom are called monoatomic ions.

b. If a metal can form cations of differing charges, the positive charge is given by a Roman numeral in parentheses following the name of the metal:



An older method still widely used for distinguishing between two differently charged ions of a metal is to apply the ending-ous or -ic. These endings represent the lower and higher charged ions, respectively. They are added to the root of the element's Latin name:



Although we will not use these older names in this text, you might encounter them elsewhere.

c. Cations formed from nonmetal atoms have names that end in -ium:



These two ions are the only ions of this kind that we will encounter frequently in the text. They are both polyatomic (composed of many atoms). The vast majority of cations are monoatomic metal ions.

The names and formulas of some of the most common cations are shown in Table 1 and are also included in a table of common ions that is placed in the back inside cover of the text. The ions

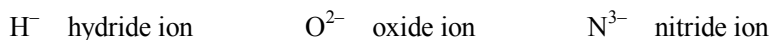
TABEL 1 Common Cations

Charge	formula	Name	Formula	Name
1+	H <sup>+</sup>	Hydrogen ion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium ion
	Li <sup>+</sup>	Lithium ion	Cu <sup>+</sup>	Copper(I) or cuprous ion
	Na <sup>+</sup>	Sodium ion		
	K <sup>+</sup>	Potassium ion		
	Cs <sup>+</sup>	Cesium ion		
	Ag <sup>+</sup>	Silver ion		
2+	Mg <sup>2+</sup>	Magnesium ion	Co <sup>2+</sup>	Cobalt(II) or cobaltous ion
	Ca <sup>2+</sup>	Calcium ion	Cu <sup>2+</sup>	Copper(II) or cupric ion
	St <sup>2+</sup>	Stontium ion	Fe <sup>2+</sup>	Iron(II) or ferrous ion
	Ba <sup>2+</sup>	Barium ion	Mn <sup>2+</sup>	Manganese(II) or manganous ion
	Zn <sup>2+</sup>	Zinc ion	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Mercury(I) or mercurous ion
	Cd <sup>2+</sup>	Cadmium ion	Hg <sup>2+</sup>	Mercury(II) or mercuric ion
			Ni <sup>2+</sup>	Nickel(II) or nickelous ion
			Pb <sup>2+</sup>	Lead(II) or plumbous ion
			Sn <sup>2+</sup>	Tin(II) or stannous ion
	3+	Al <sup>3+</sup>	Aluminum ion	Cr <sup>3+</sup>
Fe <sup>3+</sup>				Iron(III) or ferric ion

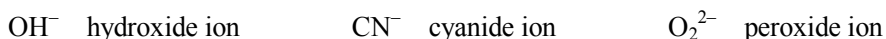
listed on the left are the monatomic ions that do not have variable charges. Those listed on the right are either polyatomic cations or cations with variable charges. The Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> ion is unusual because this metal ion is not monatomic. It is called the mercury(I) ion because it can be thought of as two Hg<sup>+</sup> ions fused together.

## 2. Negative Ions (Anions)

a. Monatomic (one-atom) anions have names formed by dropping the ending of the name of the element and adding the ending -ide.



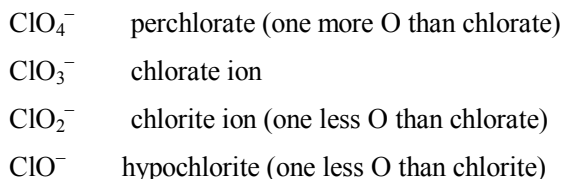
A few simple polyatomic anions also have names ending in -ide:



b. Polyatomic (many-atom) anions containing oxygen have names ending in -ate or -ite. These anions are called oxyanions. The ending -ate is used for the most common oxyanion of an element. The ending -ite is used for an oxyanion that has the same charge but one less O atom:

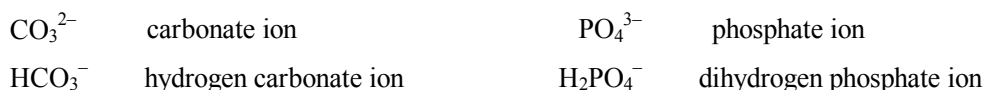


Prefixes are used when the series of oxyanions of an element extends to four members, as with the halogens. The prefix per- indicates one more O atom than the oxyanion ending in -ate; the prefix hypo- indicates one less O atom than oxyanion ending in -ite:



Notice that if you learn the rules just indicated, you must know only the name for one oxyanion in a series to deduce the names for the other members.

c. anions derived by adding  $\text{H}^+$  to an oxyanion are named by adding as a prefix the word hydrogen or dihydrogen, as appropriate:



Notice that each  $\text{H}^+$  reduces the negative charge of the parent anion by one. An older method for naming some of these ions is to use the prefix bi-. Thus, the  $\text{HCO}_3^-$  ion is commonly called the bicarbonate ion, and  $\text{HSO}_4^-$  is sometimes called the bisulfate ion.

The names and formulas of the common anions are listed in Table 2. Those whose names end in -ide are listed on the left portion of the table, whereas those whose names end in -ate are listed on the right. The formulas

TABLE 2 Common Anions

Charge	Formula	Name	formula	Name
1-	$\text{H}^-$	Hydride ion	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	Acetate ion
	$\text{F}^-$	Fluoride ion	$\text{ClO}_3^-$	Chlorate ion
	$\text{Cl}^-$	Chloride ion	$\text{ClO}_4^-$	Perchlorate ion
	$\text{Br}^-$	Bromide ion	$\text{NO}_3^-$	Nitrate ion
	$\text{I}^-$	Iodide ion	$\text{MnO}_4^-$	Permanganate ion
	$\text{CN}^-$	Cyanide ion		
	$\text{OH}^-$	Hydroxide ion		
2-	$\text{O}^{2-}$	Oxide ion	$\text{CO}_3^{2-}$	Carbonate ion
	$\text{O}_2^{2-}$	Peroxide ion	$\text{CrO}_4^{2-}$	Chromate ion
	$\text{S}^{2-}$	Sulfide ion	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dichromate ion
			$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfate ion
3-	$\text{N}^{3-}$	Nitride ion	$\text{PO}_4^{3-}$	Phosphate ion

Of the ions whose names end with *-ite* can be derived from those ending in *-ate* by removing an O atom. Notice the location of these ions in the periodic table. The monatomic ions of group 7A always have a 1- charge ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , and  $I^-$ ), whereas those of group 6A have a 2- charge ( $O^{2-}$  and  $S^{2-}$ ).

### 3. Ionic Compounds

Names of ionic compounds are the cation name followed by anion name:

$BaBr_2$	barium bromide
$Al(NO_3)_3$	aluminum nitrate
$Cu(ClO_4)_2$	copper(II) Perchlorate (or cupric perchlorate)

Notice how parentheses are used in writing the chemical formulas for aluminum nitrate and copper(II) perchlorate. Parentheses followed by the appropriate subscript are used when a compound contains two or more polyatomic ions.

## NAMES AND FORMULAS OF ACIDS

Acids are an important class of hydrogen-containing compounds and are named a special way. For our present purposes, an acid is defined as a substance whose molecules yield hydrogen ions ( $H^+$ ) when dissolved in water. When we encounter the chemical formula for an acid at this stage of the course, it will be written with H as the first element, as in HCl and  $H_2SO_4$ .

We can consider an acid to be composed of an anion connected to enough  $H^+$  ions to totally neutralize or balance the anion's charge. Thus, the  $SO_4^{2-}$  ion requires two  $H^+$  ions, forming  $H_2SO_4$ . The name of an acid is related to the name of its anion, as summarized in Figure 2.23:

1. Acids Based on Anions Whose Names End in *-ide*. Anions whose names end in *-ide* have associated acids that have the hydro-prefix and an *-ic* ending as in the following examples:

Anion	Corresponding Acid
$Cl^-$ (chloride)	HCl (hydrochloric acid)
$S^{2-}$ (sulfide)	$H_2S$ (hydrosulfuric acid)

2. Acids Based on Anions Whose Names End in *-ate* or *-ite*. Anions whose names end in *-ate* have associated acids with an *-ic* ending, whereas anions whose names end in *-ite* have acids with an *-ous* ending. Prefixes in the name of the anion are retained in the name of the acid. These rules are illustrated by the oxyacids of chlorine:

Anion	Corresponding Acid
-------	--------------------

$\text{ClO}^-$ (hypochlorite)	$\text{HClO}$ (hydrochloric acid)
$\text{ClO}_2^-$ (chlorite)	$\text{HClO}_2$ (chlous acid)
$\text{ClO}_3^-$ (chlorate)	$\text{HClO}_3$ (chloric acid)
$\text{ClO}_4^-$ (perchlorate)	$\text{HClO}_4$ (perchloric acid)

### Names and formulas of Binary Molecular Compounds

The procedures used for naming binary (Two-element) molecular compounds are similar to those used for naming ionic compounds:

1. The name of the element farthest to the left in the periodic table is usually written first.
2. If both elements are in the same group in the periodic table, the lower one is named first.
3. The name of the second element is given an-ide ending.
4. greek prefixes (Table3) are used to indicate the number of atoms of each element. The prefix mono- is never used with the first element. When the prefix ends in a or o and the name of the anion begins with a vowel (such as oxide), the a or o is ofte dropped.

TABLE3 Prefixes Used in Naming Binary Compounds Formed Between Nonmetals

Prefix	Meaning
Mono-	1
Di-	2
Tri-	3
Tetra-	4
Penta-	5
Hexa-	6
Hepta-	7
Octa-	8
Nona-	9
Deca-	10

The following examples illustralte these rules:

$\text{Cl}_2\text{O}$  dicholrine monoxide

$\text{NF}_3$  nitrogen trifluoride

$\text{N}_2\text{O}_4$  dinitrogen tetroxide

$\text{P}_4\text{S}_{10}$  tetraphosphorus decasulfide

It is important to realize that you cannot predict the formulas of most molecular substances in the same way that you pridict the formulas of ionic compounds. That is why we name them using prefixes that explicitly indicate their compositon. Compounds that contain hydrogen and one other

element are an important exception, however. These compounds can be treated as if they contained  $H^+$  ions. Thus, HCl is hydrogen chloride (this is the name used for the pure compound; water solutions of HCl are called hydrochloric acid). Similarly,  $H_2S$  is hydrogen sulfide.

## COORDINATION COMPOUNDS

In formulas the usual practice is to place the symbol for the central atom(s) first (except in formulas which are primarily structural), with the ionic and neutralligands following and the formula for the whole complex enclosed in square brackets. In names the central atom(s) should be placed after the ligands.

The names of coordination entities always have been intended to indicate the charge of the central atom(ion) from which the entity is derived. Since the charge on the coordination entity is the algebraic sum of the charges of the constituents, the necessary information may be supplied by giving either the Stock number (oxidation state of the central ion) or the Ewens-Bassett number (overall charge on the complex ion):

$K_3[Fe(CN)_6]$	potassium hexacyanoferrate (III)
	Postassium hexacyanoferrate (3-)
	Tripotassium hexacyanoferrate
$K_4[Fe(CN)_6]$	potassium hexacyanoferrate (II)
	Postassium hexacyanoferrate (4-)
	Tetrapotassium hexacyanoferrate

Structural information may be given formulas and names by prefixes such as “cis,” “trans,” “fac,” “mer,” etc. Anions are given the termination. Cations and neutral molecules are given no distinguishing termination. The ligands are listed in alphabetical order regardless of the number of each. The name of a ligand is treated as a unit. Thus, “diammine” is listed under “a” and “dimethylamine” under “d.”

The names of anionic ligands, whether inorganic or organic, end in “o.” In general, if the anionic ligand name ends in -ide, -ite, or -ate, the final “e” is replaced by “o,” giving “-ido,” “-ito,” or “-ato,” respectively. Enclosing marks are required for inorganic anionic ligands containing numerical prefixes, as (triphosphato), and for “thio,” “seleno,” and “telluro” analogs of oxo anions containing more than one atom, as (thisulfato). Examples of organic anionic ligands which are named in this fashion are:

$CH_3COO^-$	acetato
$(CH_3)_2N^-$	dimethylamido

The anions listed below do not follow exactly the above rule, and modified forms have

become established:

	<u>Ion</u>	<u>Ligand</u>
F <sup>-</sup>	fluoride	fluoro
Cl <sup>-</sup>	chloride	chloro
Br <sup>-</sup>	bromide	bromo
I <sup>-</sup>	iodide	iodo
O <sup>2-</sup>	oxide	oxo
H <sup>-</sup>	hydride	hydrido(hydro)
OH <sup>-</sup>	hydroxide	hydroxo
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	peroxide	peroxo
CN <sup>-</sup>	cyanide	cyano

\* Both “hydrido” and “hydro” are used for coordinated hydrogen, but the latter term usually is restricted to boron compounds.

The letters in each of the ligand names which are used to determine the alphabetical listing are given in boldface type in the following examples to illustrate the alphabetical arrangement. For many compounds, the oxidation number of the central atom and/or the charge on the ion are so well known that there is no need to use either a Stock number or an Ewens-Bassett number. However, it is not wrong to use such numbers, and they are included here.

K <sub>2</sub> [OsCl <sub>5</sub> N]	potassium pentachloronitridoosmate (2-) Potassium pentachloronitridoosmate (VI)
[Co(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	diamidotetraamminecobalt (1+) ethoxide diamidotetraamminecobalt (III) ethoxide
[CoN <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]SO <sub>4</sub>	pentaammineazidocobalt (2+) sulfate pentaammineazidocobalt (III) sulfate
NH <sub>4</sub> [Cr(NCS) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	ammonium diamminetetrakis (isothiocyanato) chromate(1-) ammonium diamminetetrakis (isothiocyanato) chromate (III)
Ba[BrF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	barium tetrafluorobromate (1-) Barium tetrafluorobromate (III)

The name of a coordinated molecule is used without change. Neutral ligands are generally set off with enclosing marks.

cis-[PtCl <sub>2</sub> (Et <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ]	cis-dichlorobis (triethylphosphine) platinum cis-dichlorobis (triethylphosphine) platinum (II)
[Pt(py) <sub>4</sub> ][PtCl <sub>4</sub> ]	tetrakis (pyridine) platinum (2+) tetrachloroplatinate (2-) tetrakis (pyridine) platinum (II) tetrachloroplatinate (II)

[Co(en) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	tris (ethylenediamine) cobalt (3+) sulfate tris (ethylenediamine) cobalt (III) sulfate
K[PtCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )]	potassium trichloro (ethylene) platinate (1-) potassium trichloro (ethylene) platinate (II) or potassium trichloromonoethyleneplatinate (II)

water and ammonia as neutral ligands in coordination complexes are called “aqua” (formerly “aquo”) and “ammine,” respectively. The groups NO and CO, when linked directly to a metal atom, are called “nitrosyl” and “carbonyl,” respectively. In computing the oxidation number these ligands are treated as neutral.

[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	hexaaquachromium (3+) chloride hexaaquachromium trichloride
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	sodium pentacyanonitrosylferrate (2-) sodium pentacyanonitrosylferrate (III)
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> CO]	potassium carbonylpentacyanoferrate (3-) potassium carbonylpentacyanoferrate (II)

#### Alternative Modes of Linkage of Some Ligands

The different points of attachment of a ligand may be denoted by adding the italicized symbol(s) for the atom or atoms through which attachment occurs at the end of the name of the ligand. Thus the dithiooxalato anion conceivably may be attached through S or O, and these are distinguished as dithiooxalato-S,S' and dithiooxalato-O,O', respectively.

In some cases different names are already in use for alternative modes of attachment, e.g., thiocyanato (—SCN) and isothiocyanato (—NCS), nitro(—NO<sub>2</sub>), and nitrito (—ONO).

#### COMPOUNDS WITH BRIDGING ATOMS OR GROUPS

1. A bridging group is indicated by adding the Greek letter  $\mu$  immediately before its name and separating the name from the rest of the complex by hyphens.
2. Two or more bridging groups of the same kind are indicated by “di- $\mu$ ” (or “bis- $\mu$ ”), etc.
3. The bridging groups are listed with the other groups in alphabetical order unless the symmetry of the molecule permits simpler names by the use of multiplicative prefixes.
4. Where the same ligand is present as a bridging ligand and as a nonbridging ligand, it is cited first as bridging ligand.

Bridging groups between two centers of coordination are of two types: (1) the two centers are attached to the same atom of the bridging group and (2) the two centers are attached to different



atoms of the bridging group. For bridging groups of the first type it is often desirable to indicate the bridging atom. This is done by adding the italicized symbol for the atom at the end of the name of the ligand. For bridging groups of the second type, the symbols of all coordinated atoms are added.

$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$	$\mu$ -hydroxobis [pentaamminechromium (5+)] chloride
	$\mu$ -hydroxobis [pentaamminechromium (III)] chloride
$[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3]$	tri- $\mu$ -carbonyl-bis (tricarbonyliron)
$[\text{Br}_2\text{Pt}(\text{Sme}_2)_2\text{PtBr}_2]$	bis ( $\mu$ -dimethylsulfide)-bis[dibromoplatinum (II)]

## HOMOATOMIC AGGREGATES

There are instances of a finite group of metal atoms with bonds directly between the metal atoms but also with some nonmetal atoms or groups (ligands) intimately associated with the "cluster." The geometrical shape of the cluster is designated by "triangulo," "quadro," "octahedro," etc., and the nature of the bonds to the ligands by the conventions for bridging bonds and simple bonds.

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	dodecacarbonyl-triangulo-triosmium
$\text{Cs}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$	cesium dodecachloro-triangulo-trirhenate (3-)
	Tricesium dodecachloro-triangulo-trirhenate
$\text{B}_4\text{Cl}_4$	tetrachloro-tetrahydro-tetraboron
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$	dodeca- $\mu$ -chloro-octahedro-hexaniobium (2+) ion

## Structural affixes

These affixes are italicized and separated from the rest of the name by hyphens.

antiprismo	8 atoms bound into a rectangular antiprism
asym	asymmetric
catenna	a chain structure; often used to designate linear polymeric substances
cis	2 groups occupying adjacent positions; sometimes used in the sense of fac
closo	a cage or closed structure, especially a boron skeleton that is a polyhedron having all triangular faces
cyclo	a ring structure <sup>3</sup>
didecagedri	8 atoms bound into a dodecahedron with triangular faces
fac	3 groups occupying the corners of the same face of an octahedron
hexahedro	8 atoms bound into a hexahedron (e.g., a cube)
hexaprismo	12 atoms bound into a hexagonal prism
icosahedro	12 atoms bound into a triangular icosahedron

mer	meridional; 3 groups on an octahedron in such a relationship that one is cis to the two others which are themselves trans
nido	a nestlike structure, especially a boron skeleton that is very close to a closed or closo structure
octahedro	6 atoms bound into an octahedron
pentaprismo	10 atoms bound into a pentagonal prism
quadro	4 atoms bound into a quadrangle (e.g., a square)
sym	symmetric
tetrahedro	4 atoms bound into a tetrahedron
trans	2 groups directly across a central atom from each other, i.e., in the polar position on a sphere
triangulo	3 atoms bound into a triangle
triprismo	6 atoms bound into a triangular prism
$\eta$	signifies that two or more contiguous atoms of the group are attached to a metal
$\mu$	signifies that the group so designated bridges two centers of coordination
$\sigma$	signifies that one atom of the group is attached to a metal

摘自 T. L. Brown 《Chemistry The Central Science》 7th ed. 和 W. L. Jolly 《Modern Inorganic Chemistry》 2nd ed.