

# 数字副本使用说明

PB19030771:

您好！

您的借阅证是：PB19030771，所属单位是：

中国科学技术大学图书馆。



高校核心课程学习指导丛书  
中国科学院指定考研参考书

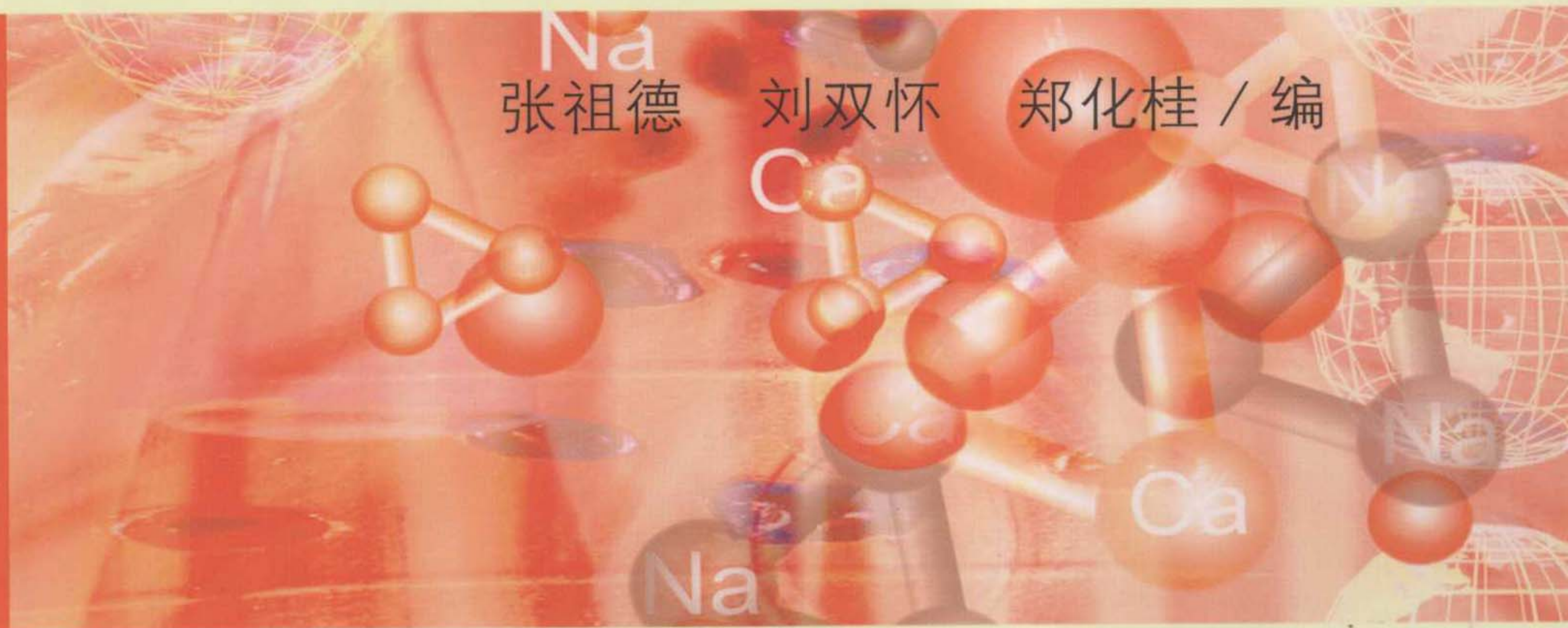
# 无机化学

要点·例题·习题

WUJI HUAXUE  
YAODIAN LITI XITI

第4版

Na  
张祖德 刘双怀 郑化桂 / 编



中国科学技术大学出版社



高校核心课程学习指导丛书  
中国科学院指定考研参考书

◀ 张祖德 刘双怀 郑化桂 / 编

---

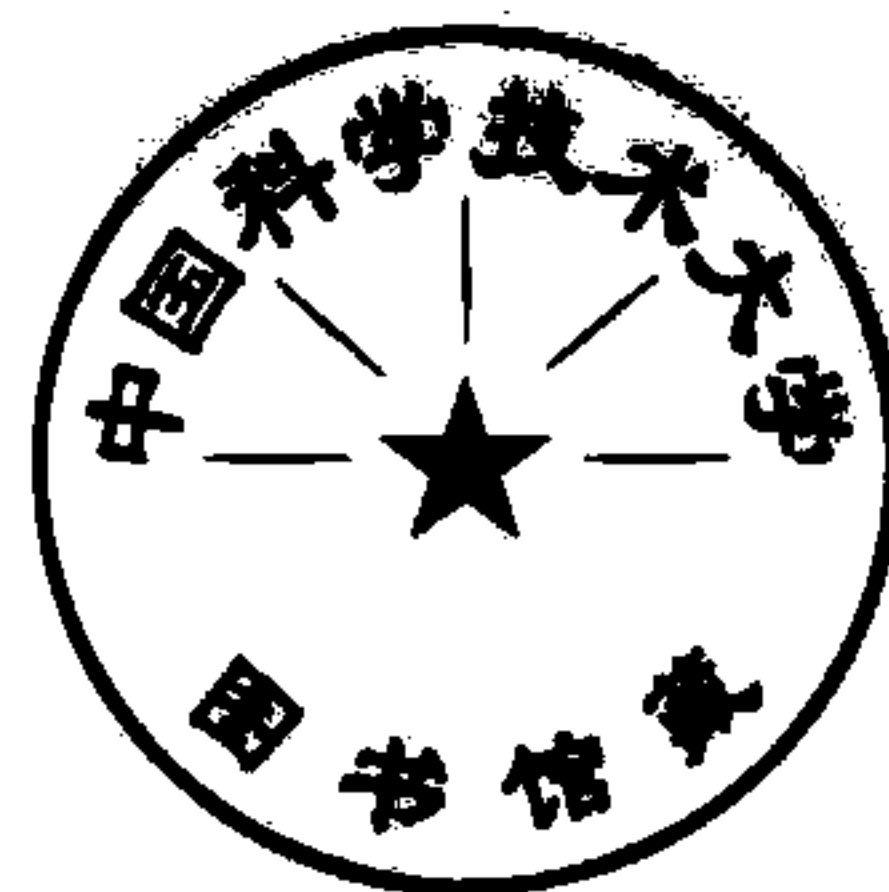
# 无机化学

## 要点·例题·习题

---

WUJI HUAXUE YAODIAN LITI XITI ▶

第4版



中国科学技术大学出版社

## 内 容 简 介

本书共分14章,其中第1章至第7章为无机化学的基本原理及理论,包括物质的三态、化学热力学、化学平衡和溶液中的平衡、化学反应速率、氧化-还原和电化学、原子结构、化学键与分子、晶体结构等。第8章至第14章包括主族元素、副族元素、配位化合物、镧系和锕系元素、核化学等。本书从无机化学课程和中国科学院系统研究生入学考试的基本要求出发,收集了大量例题、习题以及研究生入学考试全真试题,不但可供考生复习备考使用,同时也可作为高等院校理、工科学生及教师的参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学:要点·例题·习题/张祖德,刘双怀,郑化桂编. —4版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.5

(高校核心课程学习指导丛书)

中国科学院指定考研参考书

ISBN 978-7-312-02775-8

I. 无… II. ①张… ②刘… ③郑… III. 无机化学—高等学校—教学参考资料 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 250095 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,230026)

合肥学苑印务有限公司印刷

全国新华书店经销

开本: 710×960 1/16 印张: 25.5 字数: 452 千

1998 年 4 月第 1 版 2011 年 5 月第 4 版 2011 年 5 月第 6 次印刷

印数: 30001—36000 册

定价: 39.00 元



## 第 4 版前言

本书自 1998 年 4 月发行第 1 版以来,发行了 3 版,印刷了 5 次,共发行了 3 万册。作者万分感谢广大读者对本书的关心和支持。

本书发行第 4 版(改版)时,我们 3 位作者已陆续退出了教学第一线。回顾我们一生的教学生涯,总有许多知心的话想与广大读者交流。

无机化学是大学生进入校门的第一门化学基础课,它有承上启下的作用,学好这门化学基础课非常重要。许多毕业的学生跟我说:打好了无机化学的基础,后面的化学基础课的学习会变得越来越轻松。这句话并不是说无机化学能包罗万象,而是“基础”两字有着深刻的含义:必须掌握科学的学习方法,才能学好每一门课程。科学的学习方法,首先要打好扎实的基础知识,然后学会运用基础知识分析实验现象并加以解释,提高自己分析问题和解决问题的能力,同时进一步巩固基础知识。有一次,在青岛我听厦门大学郑兰荪院士作的一个报告,给我留下了深刻的印象。他谈到  $C_nN^-$  和  $C_nH^-$  原子簇阴离子(cluster anions)时,发现在前者各物种中  $n$  总是以奇数出现,而后者各物种中  $n$  总是以偶数出现,要解决此问题,仅仅把  $C_nN^-$  和  $C_nH^-$  的路易斯结构式写出来,答案就显而易见了:



这个实例给出的最大启示是基础的东西是多么地重要。

本书的最大目的是帮助广大学生掌握好无机化学基础知识,给学生提供一定量的习题的目的,并不是希望学生钻入题海,而是希望学生通过适当的练习,更好地掌握基础知识,达到举一反三的目的。试想在解电化学习题时,如果不能正确书写能斯特方程,把  $\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag_2SO_4/Ag}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg[Ag^+]$  当作正确的公式来用,怎么能正确解决电化学问题呢?

再如在溶液的离子平衡问题中,除了正确书写各种平衡表达式外,还要时刻想着溶液中存在物料守恒和电荷守恒,能正确书写出这两种表达式,那么溶液中的离子平衡问题就迎刃而解了。元素化学是无机化学中的重要部分,表面上看很繁琐,很杂乱,但从氧化还原反应和酸碱反应两大线索出发,从元素各氧化态的电子构型,从化合物的化学键类型和空间几何构型入手,就能把各族元素及其化合物的性质分类归纳,有条理地掌握这部分知识。

本书第4版对内容和各章习题都作了相应的修订,增添了最新的硕士研究生入学试题,供广大读者参考。本书对参加化学竞赛的中学生和参加美国 GRE 化学专项考试的大学生都有很大帮助。

虽然编者从事无机化学教学已几十年,但由于考虑不周,水平有限,书中难免存在错误,恳请广大读者批评指正。

张祖德

2011年3月于中国科学技术大学



## 第 3 版前言

本书第 1 版于 1998 年 4 月出版,2001 年 6 月又出版了第 2 版,至今已发行 1.8 万册。对广大读者对本书的支持,作者表示深深地感谢。

本书的读者,首先是中国科学技术大学本科一年级学生,本书是他们的主要教学参考书,科大大一学生的高涨学习热情和刻苦钻研精神,为本书第 3 版的修订打下了扎实的基础;其次是参加中国科学院系统硕士研究生入学考试的广大考生,他们通过信函或 e-mail 提出了大量的宝贵建议,为本书第 3 版的修订提供了宝贵的信息和资料以及更明确的思路;还有一批优秀的中学生为参加全国和国际奥林匹克化学竞赛,认真阅读了该书,他们的意见,促使第 3 版对关键问题的阐述更加明确。

鉴于上述的丰富资源以及 20 世纪,特别是近年来无机化学的飞速发展,作者花了近半年的时间,对该书作了较大幅度的修改和补充,特别加强了该书原有的特点——结构与性能关系的进一步阐述。补充了一些新的内容,调整了一些例题和习题,用 2003 年至 2005 年中国科学院硕士研究生入学试题(150 分试卷)替代了 1999 年至 2002 年的试题(100 分试卷)。

在长期的教学实践中,作者深感“教育者首先要受教育”。这本书受到广大读者的欢迎,正是我们实践这句话的体现。

虽然本书已发行到第 3 版,但由于我们的水平有限,书中一定还有缺点甚至错误,恳切希望广大读者,特别是担任无机化学课程的同行,给予批评指正,作为本书再版时的主要依据。作者相信:在广大读者的爱护下,本书一定会不断完善,更适合广大读者的需求。

张祖德

2005 年 4 月于中国科学技术大学

## 再 版 说 明

根据3年来广大硕士研究生考生和中国科学技术大学一年级本科生在使用该书过程中提出的问题和建议,我们对第1版进行了全面的修订,增加了近年来中国科学院—中国科学技术大学招收硕士学位研究生无机化学试卷及参考答案,以期对读者有更多的帮助。

本书虽经修订,但仍难免存在错误,不当之处希望读者批评指正。

编 者

2001年6月于中国科学技术大学



## 编者的话

无机化学在一些新兴领域已有了蓬勃的发展,与之相应的新版无机化学教科书,其内容深度及广度都有所加强。因此近年来各校的研究生入学试题,无论在难度还是广度方面都有了相应的增加。为了帮助考生较快地复习和掌握相关内容,我们在总结多年来教学工作经验的基础上,参考国内外的多种相关教材,编写了这本《无机化学——要点·例题·习题》学习指导书。

全书共分为 14 章,各章内容自成一体。在每章开头,首先简要地介绍了本章的要点以及复习中应注意的重点和难点。部分章节还简要介绍了无机化学在该领域的新进展,以利于开拓思路,加强复习效果。要点之后,我们有意选取了一些我校及中科院系统多年来的研究生入学考试试题作为例题进行分析,供考生解题时参考。每章的末尾,按照研究生入学考试的试题类型,选取了若干习题。这些习题内容新颖、类型多样,注重考查学生对基本概念及基本理论的掌握情况。各章习题都附有参考答案,以便让学生检验复习效果。对于问答题,仅给出答案要点。这种安排,既便于复习,又便于考生自测练习,以期达到较好的效果。

本书主要作为中科院系统考研参考书,同时也可供高等院校学习无机化学或普通化学的一年级学生使用;还可供从事无机化学或普通化学教学工作的教师参考;对参加美国研究生资格考试——化学专项考试(GRE—Chemistry)的考生来说,也值得一读。

参加本书编写工作的有张祖德(第 4、10、12、13、14 章)、刘双怀(第 3、6、8、11 章)、郑化桂(第 1、2、5、7、9 章)等同志。

限于编者的水平,缺点和错误在所难免,恳请同行和读者批评指正。

编者

1997 年 10 月于中国科学技术大学

# 目 次

第 4 版前言 .....	( i )
第 3 版前言 .....	( iii )
再版说明 .....	( v )
编者的话 .....	( vii )
第 1 章 气体、液体和溶液的一般性质 .....	( 1 )
1.1 气体的性质 .....	( 1 )
1.2 液体 .....	( 3 )
1.3 溶液 .....	( 3 )
例题 .....	( 4 )
习题 .....	( 6 )
习题参考答案 .....	( 10 )
第 2 章 化学热力学 .....	( 11 )
2.1 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 三者的关系 .....	( 11 )
2.2 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 在无机化学中的应用 .....	( 13 )
例题 .....	( 14 )
习题 .....	( 23 )
习题参考答案 .....	( 32 )
第 3 章 化学平衡原理和溶液中的平衡 .....	( 34 )
3.1 化学平衡 .....	( 34 )
3.2 在溶液中的离子平衡 .....	( 37 )
3.3 多相离子平衡 .....	( 40 )
3.4 配位平衡 .....	( 42 )
3.5 电极电势和氧化还原平衡 .....	( 43 )
例题 .....	( 45 )
习题 .....	( 57 )
习题参考答案 .....	( 67 )
第 4 章 氧化还原反应与电化学 .....	( 71 )
4.1 氧化数和氧化还原反应式的配平 .....	( 71 )



4.2	电极电势 .....	(72)
4.3	电池的电动势和化学反应自由能的关系 .....	(73)
4.4	化学电源与电解 .....	(75)
	例题 .....	(76)
	习题 .....	(83)
	习题参考答案 .....	(89)
<b>第5章</b>	<b>化学动力学</b> .....	(92)
5.1	化学反应速率 .....	(92)
5.2	反应机理(亦称反应历程) .....	(93)
	例题 .....	(93)
	习题 .....	(98)
	习题参考答案 .....	(102)
<b>第6章</b>	<b>原子结构</b> .....	(104)
6.1	物理量的量子化特征 .....	(104)
6.2	量子力学对氢原子的处理 .....	(105)
6.3	核外电子的排布 .....	(107)
6.4	原子的基本性质 .....	(107)
	例题 .....	(108)
	习题 .....	(120)
	习题参考答案 .....	(124)
<b>第7章</b>	<b>化学键与分子、晶体结构</b> .....	(126)
7.1	路易斯结构式 .....	(126)
7.2	共价键 .....	(128)
7.3	关于分子间的作用力 .....	(130)
7.4	离子键 .....	(131)
7.5	晶体结构 .....	(131)
7.6	离子晶体 .....	(133)
	例题 .....	(138)
	习题 .....	(151)
	习题参考答案 .....	(164)
<b>第8章</b>	<b>主族元素(I)</b> .....	(169)
8.1	碱金属及碱土金属 .....	(169)
8.2	硼族元素 .....	(170)

8.3 稀有气体 .....	(171)
例题 .....	(172)
习题 .....	(174)
习题参考答案 .....	(182)
<b>第9章 主族元素(II)</b> .....	(188)
9.1 碳族元素 .....	(188)
9.2 氮族元素 .....	(190)
9.3 氧族元素 .....	(193)
9.4 卤素 .....	(195)
例题 .....	(196)
习题 .....	(204)
习题参考答案 .....	(213)
<b>第10章 配位化合物</b> .....	(218)
10.1 配合物化学的基础知识 .....	(218)
10.2 配位化合物的异构现象 .....	(219)
10.3 配位化合物的化学键理论 .....	(220)
例题 .....	(222)
习题 .....	(233)
习题参考答案 .....	(239)
<b>第11章 铜、锌副族</b> .....	(243)
11.1 铜副族 .....	(243)
11.2 锌副族 .....	(243)
例题 .....	(244)
习题 .....	(247)
习题参考答案 .....	(253)
<b>第12章 过渡元素(I)</b> .....	(260)
12.1 钛族元素 .....	(260)
12.2 钒族元素 .....	(261)
12.3 铬族元素 .....	(262)
12.4 锰族元素 .....	(264)
例题 .....	(265)
习题 .....	(272)
习题参考答案 .....	(279)

<b>第 13 章 过渡元素(Ⅱ)</b>	(282)
13.1 铁系元素	(282)
13.2 铂系元素	(284)
例题	(286)
习题	(292)
习题参考答案	(298)
<b>第 14 章 镧系、铜系元素及核化学</b>	(302)
14.1 镧系元素	(302)
14.2 铜系元素	(304)
14.3 核化学	(305)
例题	(306)
习题	(309)
习题参考答案	(312)
<b>附录 1 中国科学院—中国科学技术大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试无机化学试题及参考答案</b>	(315)
<b>附录 2 中国科学院—中国科学技术大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试无机化学试题及参考答案</b>	(323)
<b>附录 3 中国科学院—中国科学技术大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生入学考试无机化学试题及参考答案</b>	(331)
<b>附录 4 中国科学院—中国科学技术大学 2006 年招收攻读硕士学位研究生入学考试无机化学试题及参考答案</b>	(339)
<b>附录 5 中国科学院—中国科学技术大学 2007 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题无机化学试题及参考答案</b>	(347)
<b>附录 6 中国科学院—中国科学技术大学 2008 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题无机化学试题及参考答案</b>	(356)
<b>附录 7 中国科学院—中国科学技术大学 2009 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题无机化学试题及参考答案</b>	(364)
<b>附录 8 中国科学院—中国科学技术大学 2010 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题无机化学试题及参考答案</b>	(374)
<b>附录 9 中国科学院—中国科学技术大学 2011 年招收攻读硕士学位研究生入学考试无机化学试题及参考答案</b>	(382)



# 第 1 章 气体、液体和溶液的一般性质

## 1.1 气体的性质

### 1. 理想气体状态方程

不考虑气体分子之间的作用力,忽略分子本身的大小,就把实际气体理想化。凡符合以上两个理想化条件的气体称为理想气体。所谓理想气体状态方程是指一定量气体( $n$  mol)的压力  $p$ 、体积  $V$  和温度  $T$  之间的关系方程。我们在应用理想气体状态方程时,应注意以下几个问题:

- (1) 气体常数  $R$  的单位和数值;
- (2) 当物质处于相平衡时,其气态物质不适用理想气体状态方程;
- (3) 实际气体,特别是非极性分子或极性较小的分子,在压力不太高、温度不太低的情况下,较好地服从理想气体状态方程。

利用理想气体状态方程可以测定气体物质的分子量

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

(式中  $m$ 、 $M$  分别为物质的质量和摩尔质量)

即 
$$p = \frac{m}{VM}RT$$

由  $d = \frac{m}{V}$  代入上式,得

$$p = \frac{d}{M}RT$$

即 
$$\frac{d}{p} = \frac{M}{RT}$$

该式表明:在一定温度下,以  $\frac{d}{p}$  为纵坐标,以  $p$  为横坐标作图,再外推到  $p=0$  时,从图上读出此时的  $d/p$  值。因  $p \rightarrow 0$  时实际分子之间的间距会很大,分子间作用力和分子自身的大小可以忽略不计,这时实际气体已十分接近理想气体,所以用从

图上所得的 $(d/p)_{p=0}$ 值代入理想气体状态方程式可求得精确分子量。这就是“极限密度法”测定气体分子量的原理。图 1.1 是

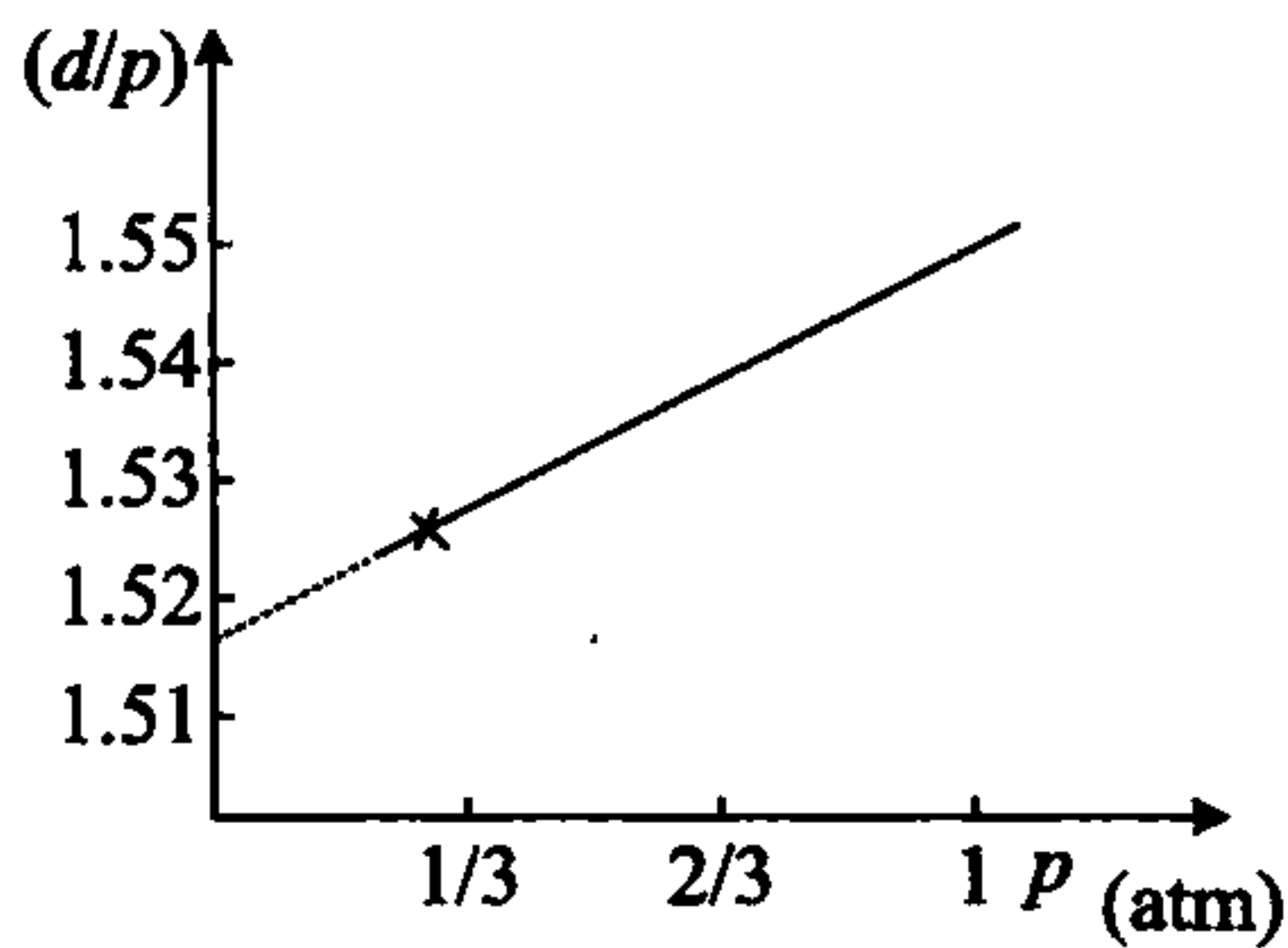


图 1.1  $\text{CH}_3\text{F}$  的  $(d/p)-p$  图

273 K 时  $\text{CH}_3\text{F}$  蒸气的  $(d/p)-p$  图, 由此求得  $\text{CH}_3\text{F}$  分子量为 34.02, 它和按原子量算出的分子量值十分接近。

## 2. 分压定律和分体积定律

对混合气体体系而言, 组分气体的分压是一个重要的概念。

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i + \cdots = \sum_i p_i$$

$p_i$  是第  $i$  组分气体的分压, 它表示组分气体单独占据原混合气体同样体积时的压力。

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} = x_i p_{\text{总}}$$

$x_i$  是指组分气体的摩尔分数。

实际工作中也常碰到分体积概念

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + \cdots + V_i + \cdots = \sum_i V_i$$

$V_i$  是  $i$  组分气体的分体积, 即组分  $i$  气体具有混合气体总压时的体积。

$$\therefore \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = x_i$$

在使用理想气体状态方程时, 必须注意  $p_i$  表示第  $i$  组分气体分压, 则  $V$  是混合体系的总体积;  $p$  表示总压, 则  $V_i$  是第  $i$  组分气体的分体积。切不可将分压  $p_i$  和分体积  $V_i$  同时代入同一个理想气体状态方程中。

## 3. 实际气体

实际气体分子间存在着作用力, 分子本身也占有一定的体积, 只有当低压、高温时, 实际气体才接近理想气体行为。若要较精确讨论实际气体状态, 必须对理想气体状态方程进行修正, 比较有名的修正公式是范德瓦耳斯方程式, 它的具体形式为

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

$n$  表示摩尔数;  $a$ 、 $b$  称为范德瓦耳斯常数。

#### 4. 气体的液化和临界状态

弄清楚气体在液化过程中,等温曲线(以  $\text{CO}_2$  为例)的意义,理解临界状态的意义。

#### 5. 气体分子运动论和扩散定律

了解气体物质性质的统计意义和扩散定律的应用。

### 1.2 液 体

液体的蒸气压是指气液两相平衡时液体上方饱和蒸气的分压,它仅是温度的函数,表达这种关系的一个重要方程,称为克劳修斯-克拉伯龙方程。即

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

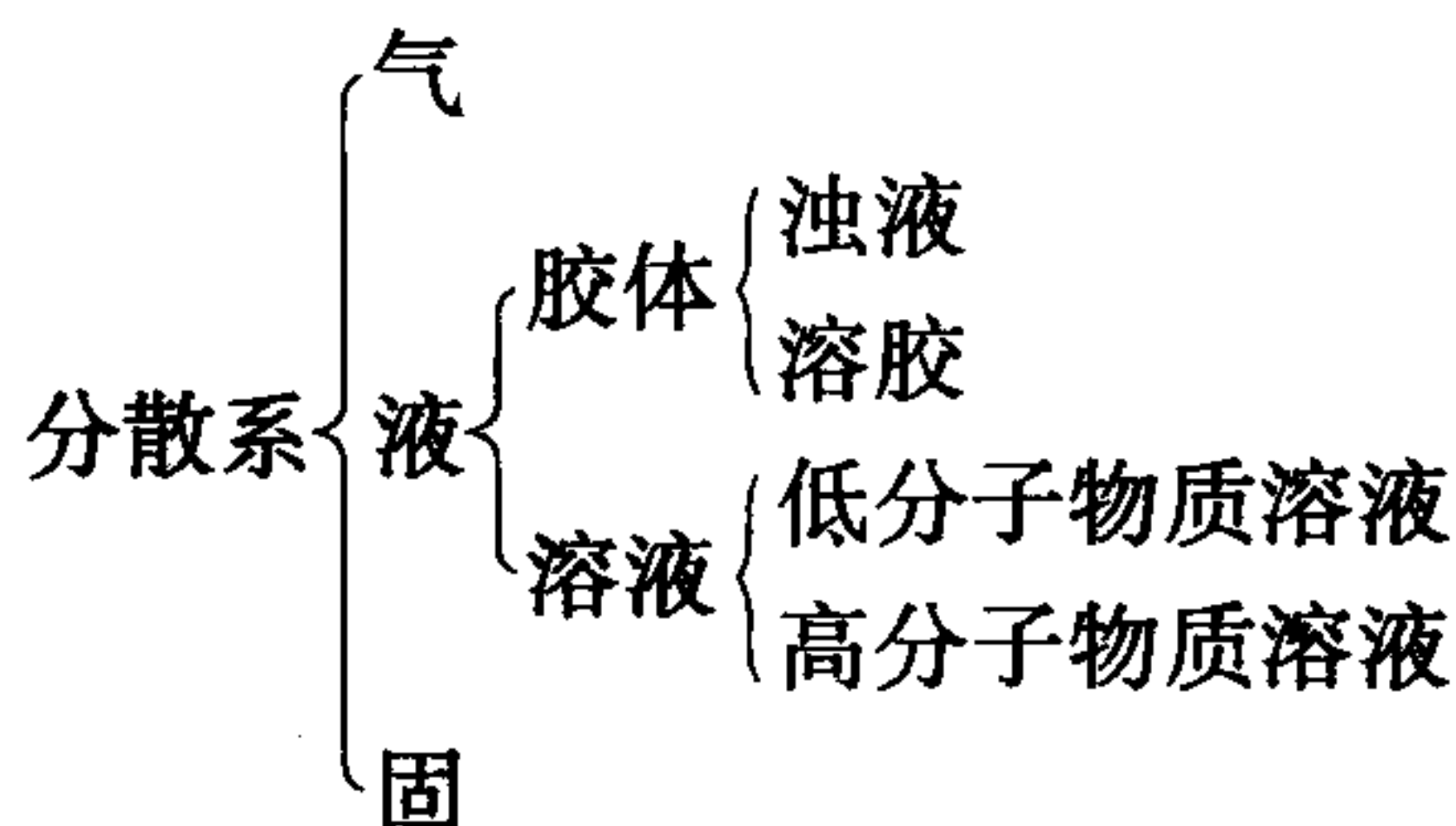
$p_1$  为  $T_1$  温度下的蒸气压; $p_2$  为  $T_2$  温度下的蒸气压。

该方程可以估算不同温度下的蒸气压,反过来也可以由不同温度下的蒸气压估算某液体物质的蒸发热焓。之所以称估算,是因为  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$  随温度变化而稍有变化,因此只有当  $T_1$  与  $T_2$  的温度间隔不太大的时候,这种估算才是有意义的。

蒸发热的大小,沸点和凝固点的高低,反映分子之间作用力的大小。

### 1.3 溶 液

#### 1. 分散系的基本概念



区分分散系的类型,原则上以分散质的粒径大小来分。



## 2. 溶液性质

(1) 溶解度原理, 相似相溶。

(2) 稀溶液依数性是说溶液的性质与溶质的粒子数有关, 与溶质本性无关。依数性是指凝固点下降、沸点升高和渗透压等性质。前两者与溶液蒸气压下降有关, 后者同溶液蒸气压无特殊关系。依数性在人们生产活动、科研活动以及生命过程中意义都很大。在化学上常用此性质来测量某物质的分子量。

在利用依数性时, 要注意电解质与非电解质的区别以及浓度的影响。

### 例 题

**【例 1】** 对 1 mol 的气体, 当  $p=0.5 \text{ atm}$  ( $1 \text{ atm}=1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ),  $V=0.5 \text{ dm}^3$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $R$  如果采用  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  单位制, 其数值应选择( )。

- (A) 8.31                      (B)  $8.50 \times 10^{-5}$       (C)  $8.50 \times 10^{-2}$       (D)  $8.39 \times 10^{-4}$

解答 (B)

**【例 2】** 理论上认为实现气体变成液体可采用( )。

- (A) 单纯降温      (B) 单纯压缩      (C) 单纯加压      (D) 三者都不行

解答 (A)

**【例 3】** 解释潜水病产生的原因可根据( )。

- (A) 亨利定律                      (B) 道尔顿分压定律  
(C) 格拉罕姆气体扩散定律      (D) 阿佛加德罗定律

解答 (A)

**【例 4】**  $27^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$  下,  $\text{N}_2\text{O}_4$  对  $\text{H}_2$  的相对密度为 38.34, 则  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解率为( )。

- (A) 20%                      (B) 30%                      (C) 40%                      (D) 50%

解答 (A)

说明: 本题虽说是  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 实际上为  $\text{N}_2\text{O}_4$  与  $\text{NO}_2$  的混合体系, 它们之间存在平衡  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 。设  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解率为  $\alpha$ , 利用平衡方程式可得到

$$\bar{M} = M_{\text{N}_2\text{O}_4} \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha} + M_{\text{NO}_2} \times \frac{2\alpha}{1+\alpha} = \frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{1+\alpha}$$

可解得  $\alpha$ 。式中  $\bar{M}$  表示混合气体平均分子量。

或者:  $\frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{1+\alpha} = \bar{M}, 1+\alpha = \frac{92.02}{38.34 \times 2} = 1.20 \quad \therefore \alpha = 0.20$

**【例 5】** 在下列各空格中填入适当的内容(用字母表示):

- (A) 浊液 (B) 溶胶  
(C) 低分子物质溶液 (D) 高分子物质溶液

其中最不稳定的是\_\_\_\_, 具有丁铎尔效应的是\_\_\_\_, 可发生电沉积的是\_\_\_\_, 可发生电泳现象的是\_\_\_\_, 属多相体系的是\_\_\_\_。

解答 (A), (B)、(D), (B)、(D), (B), (A)、(B)

**【例 6】** 25 °C 时, 0.100 mol 液态苯在一个体积可通过提升活塞而改变的容器中蒸发(蒸气压为 12.3 kPa), 试求:

- (1) 体积增加至何值时液体恰巧消失?
- (2) 体积为 12.0 dm<sup>3</sup> 和 30.0 dm<sup>3</sup> 时苯蒸气压分别是多少?
- (3) 1 atm、4 dm<sup>3</sup> 空气缓慢地鼓泡通过足量的苯中, 苯将损失多少克?

解答 (1) 由于苯液体恰好都变成气体, 所以可运用理想气体状态方程。

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.100 \times 8.31 \times 298}{12.3} = 20.1 \text{ (dm}^3\text{)}$$

(2) 当体积为 12.0 dm<sup>3</sup> 时, 由于苯处于气液共存状态, 所以苯的蒸气压仍为其饱和蒸气压 12.3 kPa, 当体积为 30.0 dm<sup>3</sup> 时, 苯的液态消失, 只存在气态, 所以在 T 不变时,  $p_1V_1 = p_2V_2$ , 由(1)知  $p_1 = 12.3 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 20.1 \text{ dm}^3$

$$\therefore p_2 = \frac{p_1V_1}{V_2} = \frac{12.3 \times 20.1}{30.0} = 8.24 \text{ (kPa)}$$

(3) 空气通过苯液体后,  $p_{\text{总}} = p_{\text{空气}} + p_{\text{苯}}$

$$\therefore p_{\text{空气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{苯}} = 101.3 - 12.3 = 89 \text{ (kPa)}$$

这时 4 dm<sup>3</sup> 空气体积变为  $V = \frac{101.3 \times 4}{89} = 4.55 \text{ (dm}^3\text{)}$ 。该体积为 1 atm 下混合气体体积, 也是苯蒸气所占有的体积。

由  $p_{\text{苯}}V = nRT = \frac{m}{M}RT$  得

$$m = \frac{p_{\text{苯}}VM}{RT} = \frac{12.3 \times 4.55 \times 78}{8.31 \times 298} = 1.76 \text{ (g)}$$

**【例 7】** 在恒压下, 让一定量干燥的空气先缓慢地通过含有 5% 某非挥发性溶质的苯溶液, 然后再缓慢通过纯苯液体。停止通气后, 测得第一瓶的苯溶液失重 1.24 g, 第二瓶的纯苯失重 0.04 g, 试计算该溶质的分子量(假设气体、溶液均为理想状态, 气液保持相平衡)。

解答 由于空气通过第二瓶的纯苯时失重很小, 且两次失重悬殊, 故忽略空气通过纯苯前后的体积变化。设被苯蒸气饱和的苯和空气混合气体的体积为 V, 空

气通过第一个瓶子后

$$p_1V = \frac{m_1}{M}RT \quad (1)$$

其中

$$p_1 = p^\circ x_{\text{剂}} \quad (2)$$

由于纯苯液体上的蒸气压就是纯溶剂在此温度下的饱和蒸气压  $p^\circ$ , 所以通过第一个瓶子的混合气体再通过第二个瓶子后, 有

$$p^\circ V = \frac{m_2}{M}RT \quad (3)$$

其中  $m_2$  一定是两次失重之和。

由(1)、(2)、(3)式得

$$x_{\text{剂}} = \frac{p_1}{p^\circ} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{1.24}{1.24 + 0.04} = 0.9688$$

$$\therefore x_{\text{质}} = 1 - x_{\text{剂}} = 1 - 0.9688 = 0.0312$$

若失重的 1.24 g 苯在溶液中应能溶解的溶质为

$$1.24 \times \frac{5}{95} = 0.06526 \text{ (g)}$$

$$\therefore x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} = \frac{m_{\text{质}}/M_{\text{质}}}{m_{\text{质}}/M_{\text{质}} + m_{\text{苯}}/M_{\text{苯}}} = 0.0312$$

即

$$\frac{0.06526/M_{\text{质}}}{1.24/78} = \frac{0.0312}{0.9688}$$

解得

$$M = 127.5 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

所以此溶质的分子量为 127.5。

## 习 题

### 一、选择题

- 在下述情况下, 实际气体接近理想气体的是( )。  
(A) 低温和高压 (B) 高温和低压 (C) 低温和低压 (D) 高温和高压
- 在 1 atm 下, 如有 0.003 mol 气体溶解在 900 g 水中, 则在 3 atm 时将有 0.009 mol 溶于 900 g 水中。解释该现象可运用( )。  
(A) 道尔顿分压定律 (B) 格拉罕姆定律  
(C) 拉乌尔定律 (D) 亨利定律
- 5.8% NaCl 溶液产生的渗透压接近于( )。



- (A) 5.8%蔗糖溶液 (B) 5.8%葡萄糖溶液  
 (C)  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖溶液 (D)  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖溶液
4. 将 0.450 g 某物质溶于 30.0 g 水中,使冰点降低了  $0.150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,这种化合物的分子量是( )。(水的摩尔凝固点降低常数  $K_{f,\text{H}_2\text{O}}=1.86$ )。  
 (A) 100 (B) 83.2 (C) 186 (D) 204
5. 根据麦克斯韦-玻尔兹曼气体分布定律或分子运动的基本方程,可得到气体分子平均动能是( )。  
 (A)  $\frac{1}{2}kT \text{ mol}^{-1}$  (B)  $\frac{3}{2}kT \text{ mol}^{-1}$  (C)  $\frac{5}{2}kT \text{ mol}^{-1}$  (D)  $1kT \text{ mol}^{-1}$
6.  $101 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水沸腾时的压力是( )。  
 (A) 1 atm (B) 略低于 1 atm (C) 略高于 1 atm (D) 大大低于 1 atm
7. 用半透膜可分离胶体溶液中的杂质离子,这种分离的方法叫做( )。  
 (A) 电泳 (B) 渗析 (C) 过滤 (D) 电解
8. 在同温、同压下,同体积  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  进行比较,下述说法中正确的是( )。  
 (A)  $\text{N}_2$  的均方根速率比  $\text{H}_2$  的低  
 (B)  $\text{H}_2$  分子的数目多于  $\text{N}_2$   
 (C)  $\text{N}_2$  分子平均动能大于  $\text{H}_2$  分子的平均动能  
 (D)  $\text{N}_2$  分子均方根速率大于  $\text{H}_2$  分子的均方根速率
9. 在一次渗流实验中,一定摩尔数的未知气体通过小孔渗向真空需要时间 4.5 s。在相同条件下,相同摩尔数的氧气渗流需要时间 18 s,则未知气体的分子量为( )。  
 (A) 1 (B) 2 (C) 4 (D) 512
10. 水的凝固点常数为 1.86,浓度为  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  醋酸溶液的凝固点为  $-0.188 \text{ }^\circ\text{C}$ ,则醋酸电离度是( )。  
 (A) 2.5% (B) 1.1% (C) 10% (D) 50%

## 二、填空题

- 测定易挥发物质的分子量常采用\_\_\_\_\_法;测定一些高分子物质的分子量常采用\_\_\_\_\_法。
- 对于一定量的混合气体,它们之间不发生化学反应,试回答下列问题:
  - 恒压下,温度变化时各组分的体积百分数是否变化? \_\_\_\_\_
  - 恒温下,压力变化时各组分的分压是否变化? \_\_\_\_\_
  - 恒温下,体积变化时各组分的摩尔分数是否变化? \_\_\_\_\_

3. 将  $45 \text{ cm}^3$  的一氧化碳、甲烷和乙炔混合气体与  $100 \text{ cm}^3$  氧气混合,使之充分燃烧,脱水并冷却至燃烧前温度后,测得气体的体积为  $80 \text{ cm}^3$ ,以 NaOH 溶液完全吸收二氧化碳气后,体积缩小为  $15 \text{ cm}^3$ ,则混合气体中,一氧化碳体积分数为\_\_\_\_\_,甲烷体积分数为\_\_\_\_\_,乙炔的体积分数为\_\_\_\_\_。
4. 在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  时,一个  $1.00 \text{ dm}^3$  的烧瓶中  $4.700 \text{ g}$   $\text{PCl}_5$  完全气化后压力为  $101.3 \text{ kPa}$ 。 $\text{PCl}_5$  此时按下式分解
- $$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$
- 则: $\text{PCl}_5$  分压为\_\_\_\_\_, $\text{PCl}_3$  分压为\_\_\_\_\_, $\text{Cl}_2$  分压为\_\_\_\_\_。
5. 在恒容容器中,将温度为  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,压力为  $56 \text{ kPa}$  的水蒸气样品冷却。
- (1)在  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  (蒸气压= $58 \text{ kPa}$ )水蒸气压力是\_\_\_\_\_。
- (2)在  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (蒸气压= $31 \text{ kPa}$ )水蒸气压力是\_\_\_\_\_。
6. 当温度由  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  升至  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,某液体的蒸气压增加 1 倍,它的蒸发热为\_\_\_\_\_。
7. 二氧化硫的临界点为  $157 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $78 \text{ atm}$ 。液态二氧化硫在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时蒸气压  $3.8 \text{ atm}$ 。判断下列说法是否正确。
- (1) $25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $1 \text{ atm}$  下,二氧化硫是气体。\_\_\_\_\_
- (2)在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时,二氧化硫贮罐的压力为  $5 \text{ atm}$ 。\_\_\_\_\_
- (3)气态二氧化硫冷却至  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $80 \text{ atm}$  时将凝聚。\_\_\_\_\_
- (4)二氧化硫的沸点在  $25 \sim 157 \text{ }^\circ\text{C}$  之间。\_\_\_\_\_
8.  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $200 \text{ kPa}$  下,甲烷在苯里的溶解度为  $4.70 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,则  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300 \text{ kPa}$  下它的溶解度是\_\_\_\_\_。
9. 在  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$  下,水能溶解纯  $\text{N}_2$  为  $23.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$ ,溶解纯  $\text{O}_2$  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\_\_\_\_\_。

### 三、问题与计算

1. 一敞口烧瓶在  $7 \text{ }^\circ\text{C}$  所盛的气体须加热到什么温度,才能使  $\frac{1}{3}$  该气体逸出烧瓶?
2. 在  $1 \text{ atm}$  和  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  时,混合  $300 \text{ cm}^3$  氢气和  $100 \text{ cm}^3$  氧气,然后使之爆炸。爆炸后若使压力和温度维持不变,则混合气体的体积为若干?若压力不变,问  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  时的体积为若干?( $27 \text{ }^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸气压为  $3.564 \text{ kPa}$ )
3. 在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  时三氯甲烷蒸气压为  $49.32 \text{ kPa}$ ,在此温度和  $98.64 \text{ kPa}$  压力下,有  $4.00 \text{ dm}^3$  空气缓缓通过三氯甲烷(即每个气泡都为三氯甲烷蒸气所饱和)。求:

- (1)空气和三氯甲烷的混合气体的体积是多少  $\text{dm}^3$ ?
- (2)被空气带走的三氯甲烷的质量是多少克?
4. 在  $10.0 \text{ dm}^3$  的容器中,  $1.00 \text{ mol}$  水加热至  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 分别用理想气体方程和范德瓦耳斯气体方程计算它的压力, 并比较计算结果。(已知水的范德瓦耳斯常数:  $a=5.464, b=0.03049$ )
5. 一份水蒸气试样在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  时压强为  $40.0 \text{ kPa}$ , 在恒容条件下, 将它冷却到  $50.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , 假定不发生凝聚, 它的压力将是多少? 如在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 平衡蒸气压是  $12.3 \text{ kPa}$ , 试判断水蒸气试样是否发生凝聚?
6. 在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 固体碘的蒸气压为  $0.04132 \text{ kPa}$ , 氯仿(液态)的蒸气压为  $26.55 \text{ kPa}$ 。在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)此溶液的蒸气压(假定为理想溶液)。
7. 将某有机物  $23.00 \text{ g}$  溶解于  $200.0 \text{ g}$  乙醇中, 所得溶液在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时蒸气压为  $27.59 \text{ kPa}$ , 在同温度下, 乙醇的蒸气压为  $29.33 \text{ kPa}$ , 计算该有机物的分子量。
8. 溶解  $3.28 \text{ g}$  硫于  $40.0 \text{ g}$  苯中, 苯的沸点升高了  $0.810 \text{ }^\circ\text{C}$ , 若苯的摩尔沸点升高常数  $K_b$  为  $2.53$ , 问在此溶液中硫分子是由几个硫原子组成的。
9. 医学上输液时要求输入的液体和血液的渗透压相等(即等渗液)。临床上用的葡萄糖等渗液的冰点降低值为  $0.543 \text{ }^\circ\text{C}$ , 试求此葡萄糖的百分浓度和血液的渗透压。(水的  $K_f$  为  $1.86$ , 血液的温度为  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ )
10. 某化合物的苯溶液中, 溶质和溶剂的质量比为  $15 : 100$ , 在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$  下以  $4 \text{ dm}^3$  空气缓慢地通过该溶液时, 测得损失  $1.185 \text{ g}$  的苯(假设失去苯以后, 溶液浓度不变)。试求:
- (1)该溶质的分子量;
- (2)该溶液的沸点和凝固点。(已知:  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  时苯的蒸气压为  $9.998 \text{ kPa}$ ,  $1 \text{ atm}$  下, 苯的沸点为  $80.10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $K_b$  为  $2.53$ ; 苯的凝固点为  $5.40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $K_f$  为  $5.12$ )
11.  $10 \text{ g}$  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中鼓泡, 流出的空气被苯蒸气所饱和, 这时溶液质量损失了  $1.205 \text{ g}$ (溶液的浓度假定在此过程中不变); 在同样的温度下, 空气通过纯苯鼓泡, 流出的气体与前者相同, 苯的蒸气也达到了饱和, 引起的质量损失为  $1.273 \text{ g}$ , 求未知样品的分子量。
12. 液体 A 与液体 B 形成理想溶液。在  $100 \text{ K}$  温度下, 纯 A 与纯 B 的蒸气压分别为  $39.99 \text{ kPa}$  和  $13.33 \text{ kPa}$ , 假定  $100 \text{ K}$  时此溶液由 A 和 B 按  $1 : 1(\text{mol})$  组成, 收集上方的蒸气后冷凝, 再将冷凝后的液体升温到  $100 \text{ K}$ , 然后再收集上方的蒸气并冷凝成液体, 这时收集的液体中 A, B 的物质的量之比是多少?



13. 利用气体扩散法分离<sup>235</sup>U和<sup>238</sup>U,是将它们转化成气态UF<sub>6</sub>,再经过若干级扩散装置将它们分开。分离的程度用分离因子 $f$ 表示,它等于分离前的物质的量之比除分离后的物质的量之比,每级的扩散因子是由扩散速率比决定的。天然铀中<sup>235</sup>U仅占0.70%(mol),<sup>238</sup>U则为99.30%(mol)。实用核燃料要求<sup>235</sup>U富集到99.70%(mol)。一次扩散操作分离因子 $f'$ 是由扩散速率比决定的。试求:(1)<sup>235</sup>U的分离因子;(2)UF<sub>6</sub>的一次扩散分离因子 $f'$ 是多少?(3)理论上应经多少级扩散操作。(注:分离因子 $f = \frac{n'_1/n'_2}{n_1/n_2}$ ,其中 $n_1/n_2$ 为分离前的物质的量之比, $n'_1/n'_2$ 为分离后的物质的量之比)

## 习题参考答案

一、1. (B); 2. (D); 3. (C); 4. (C); 5. (B); 6. (C); 7. (B); 8. (A); 9. (B); 10. (B)。

二、1. 蒸气密度法(杜马法); 渗透压。

2. (1) 不变; (2) 变; (3) 不变。

3. 2/9; 3/9; 4/9。

4. 95.04 kPa; 3.13 kPa; 3.13 kPa。

5. (1) 54 kPa; (2) 31 kPa。

6. 52.89 kJ。

7. (1) 正确; (2) 错; (3) 正确; (4) 错。

8.  $7.05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

9. 64.4%; 35.6%。

三、1. 147 °C。

2. 300 dm<sup>3</sup>; 83.4 cm<sup>3</sup>。

3. (1) 8.00 dm<sup>3</sup>; (2) 18.1 g。

4. 3.47 atm; 3.43 atm。

5. 34.6 kPa; 发生凝聚。

6. (1) 0.04132 Pa; (2) 26.20 kPa。

7. 83.92。

8. 硫分子是由8个硫原子组成。

9. 5.25%; 7.43 atm。

10. (1) 65.10; (2) 沸点 85.9 °C; 凝固点 -6.38 °C。

11. 138.2。

12. 9 : 1。

13. (1)  $f = 4.7 \times 10^4$ ; (2)  $f' = 1.004$ ; (3)  $n = 2.7 \times 10^3$ 。

## 第 2 章 化学热力学

### 2.1 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 三者的关系

在无机化学中,主要是应用热力学的基本原理,讨论化学过程中能量的变化以及判断化学反应的方向和限度。由于无机化学中涉及的反应大多在敞开体系中进行,所以可近似看做恒压过程的化学反应。应用最多的 3 个状态函数分别为  $H$  (焓),  $S$  (熵) 和  $G$  (吉布斯自由能)。

由于热力学函数是随温度和压力变化的,如果它具有广度性质,那么还要与物质的量有关,所以热力学中规定了在给定温度下的标准态。气态物质的标准态是在标准压力下,所谓标准压力,原来的国际单位制规定为 1 atm,即 101.325 kPa。考虑到使用的方便,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建议用  $1 \times 10^5$  Pa 作为标准压力,记作  $p^\ominus$ 。由于两者相差不大,所以在无机化学中一般不加区分。液态物质或固态物质的标准态是在标准压力下相应的纯净物。对溶液来说,溶质的标准态是它的质量摩尔浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。稀溶液在实际应用中也可定  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为标准态。所谓给定温度,并没有一个统一的规定,不过较多的是选用 298K (25 °C)。符号  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  表示一个反应在标准状态下的焓变、自由能变化和熵变,符号  $\Delta_f H_m^\ominus$  和  $\Delta_f G_m^\ominus$  表示标准生成焓(热)和标准生成自由能; $S_m^\ominus$  表示 1 mol 物质的绝对熵或标准熵。

$\Delta H$  是恒压过程中,只做膨胀功的体系发生变化的热效应。可以用盖斯定律来计算体系的焓变。对某一化学反应热  $\Delta_r H_m^\ominus$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$$

当然,盖斯定律的形式是多种多样的,例如可以由定义的燃烧热、键焓、晶格焓、蒸发热等相变焓来进行计算。

因为一个体系的  $\Delta_r H$  受压力适度改变,影响很微小,受温度影响大些。 $\Delta_r H$  随温度变化而引起的变化可由基尔霍夫方程反映出来。假如温度由  $T_1$  变到  $T_2$ ,则

$$\Delta_r H = \Delta_2 H - \Delta_1 H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

$\Delta c_p$  是恒压热容的变化。对化学反应来说

$$\Delta c_p = \sum c_{p(\text{生成物})} - \sum c_{p(\text{反应物})}$$

应该说明一下,无机化学中在定性表述或进行估算时,若温度间隔不是太大,可把  $\Delta_r H$  视为常数。

根据热力学第三定律,绝对零度时纯物质完美无缺晶体的熵值为零。物质的绝对熵指的是在给定温度下,某一状态物质的熵值同绝对零度下该物质为完美无缺晶体时的熵值之差,这实际上也是熵变的意思。用  $S_T$  表示  $T$  温度时的绝对熵, $S_0$  表示物质在绝对零度时的绝对熵,根据熵随温度变化的关系有

$$\begin{aligned} S_T &= S_0 + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \\ S_T - S_0 &= \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \\ \therefore S_0 &= 0 \\ \therefore S_T &= \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \end{aligned}$$

物质的标准熵  $S_{298\text{K}}^\ominus$  是指 1 atm、298 K 时 1 mol 物质的绝对熵,化学反应的标准熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  可由下式求得

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum S_{m(\text{生成物})}^\ominus - \sum S_{m(\text{反应物})}^\ominus$$

$\Delta_r G^\ominus$  的物理意义是:体系自由能的减少等于它在恒温恒压过程中所做的最大有用功(非体积功)。对一个化学反应来说

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \sum \Delta_f G_{m(\text{生成物})}^\ominus - \sum \Delta_f G_{m(\text{反应物})}^\ominus \\ \Delta_r G_m &= \Delta_f G_m^\ominus + RT \ln Q \end{aligned}$$

$Q$  表示压力商、浓度商或混合商。当化学反应处于平衡时, $\Delta_r G_m = 0$ , $Q$  就等于热力学平衡常数  $K^\ominus$ ,因此有

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

对氧化还原反应来说,反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与电池反应的标准电动势  $\epsilon^\ominus$  有如下关系

$$\Delta G^\ominus = -nF\epsilon^\ominus$$

$\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  之间的相互关系有 2 个重要的方程,吉布斯-亥姆霍兹方程和范特霍夫方程。

吉布斯-亥姆霍兹方程为

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

从上面关系式可以看到,影响自由能变化的因素包括焓变和熵变。范特霍夫方

程为

$$\lg K^\ominus = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{2.303RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$$

在不同温度  $T_1, T_2$  下

$$\lg \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

这里  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  被认为在温度间隔不大的情况下不变, 此公式清楚地反映了热力学平衡常数与温度之间的关系。

## 2.2 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 在无机化学中的应用

### 1. 求化学反应的热效应

(1) 由已知反应的反应热, 求特定反应的反应热。把已知反应进行适当组合, 最终找出特定反应热与已知各反应的反应热之间的关系, 这种方法往往可以解决无法或不方便通过实验直接得出反应热的那些反应的热效应问题。

(2) 利用反应物或生成物的生成热  $\Delta_f H_m^\ominus$  或燃烧热  $\Delta_c H_m^\ominus$ , 求反应热。

(3) 通过盖斯定律设计循环, 利用溶解焓、升华焓或键焓以及定义的热效应来求反应热。

### 2. 用 $\Delta_r H_m$ 代替 $\Delta_r G_m$ 来讨论问题

根据无机化学反应的特点, 利用  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$  关系, 用  $\Delta_r H_m$  代替  $\Delta_r G_m$  一般有 3 种类型, 第一, 当同类型化合物发生同类型化学反应时, 如碱土金属碳酸盐热分解,  $\Delta_r S_m$  值一般比较接近, 所以可用  $\Delta_r H_m$  代替  $\Delta_r G_m$  来比较化学反应的方向和限度; 第二, 有的反应不易得到  $\Delta_r G_m$  的值, 但容易通过热循环求得  $\Delta_r H_m^\ominus$ , 因而用  $\Delta_r H_m$  代替  $\Delta_r G_m$ , 或者进一步求算  $\Delta_r G_m$ ; 第三, 当  $\Delta_r H_m$  绝对值较大, 体系的温度不高或者  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$  互为异号情况下, 也可以用  $\Delta_r H_m$  代替  $\Delta_r G_m$  阐明热力学问题。

### 3. 利用热力学第一定律, 用 $\Delta_r H_m$ 代替 $\Delta U$

对化学反应来说

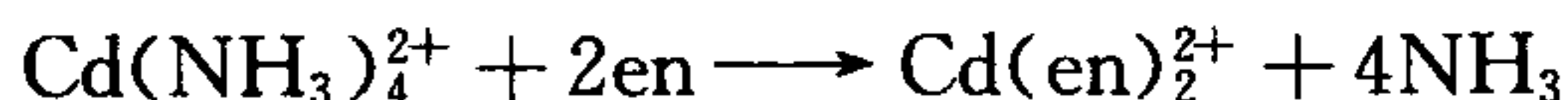
$$\Delta U = \Delta_r H_m - p\Delta V = \Delta_r H_m - \Delta n_{(g)}RT$$

在  $\Delta nRT$  与  $\Delta_r H_m$  相比可忽略时, 即  $\Delta_r H_m \approx \Delta U$ 。实际上在很多情况下, 都可以这



样处理,例如键能与键焓,晶格能与晶格焓都不加区分,还有常用到的电离势概念等,也都不区分  $\Delta_r H_m$  与  $\Delta U$  之间的差别。

在无机化学中,根据  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ ,若当  $\Delta_r H_m$  相对  $\Delta_r S_m$  是一个较小的值时, $\Delta_r S_m$  的大小和符号将决定  $\Delta_r G_m$  的大小和符号,熵成了反应的推动力,有时我们又称之为熵效应。如在水溶液中,  $\text{Cd}(\text{en})_2^{2+}$  比  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  稳定,即



在这个变化中,熵的变化占主导地位,这是因为乙二胺(en)和金属离子生成螯合物,增加了生成物的物种数,导致  $\Delta_r S_m > 0$ ,故又称为螯合效应。

为了定性说明问题,我们需要掌握判断熵的大小的经验规律。比如:

- (1) 对于同一种物质  $S_{(g)}^\ominus > S_{(l)}^\ominus > S_{(s)}^\ominus$ ;
- (2) 分子量较大、结构复杂的物质,其熵值大;
- (3) 同分异构体中,对称性低的分子的熵值大;
- (4) 固体化合物的熵可以经验地看成构成它的元素特征的熵值之和,元素的熵随着它的原子量增大而增大;
- (5) 水合离子的熵随着半径减小而减小,随着电荷的增高而迅速下降。

在讨论溶解现象时,熵的变化往往是很重要的。当溶解产生半径较小、电荷数较大的离子时,溶解过程中的熵变就变得较负,即不利于溶解,反之则有利于溶解。经验上不难发现,在溶液中单电荷、半径大的阳离子和阴离子的盐,在水中有大的正值熵,且易溶。比如硝酸盐易溶。 $\text{CO}_3^{2-}$  离子和  $\text{NO}_3^-$  离子大小相似,但前者电荷加倍,故  $\text{MCO}_3$  溶解熵比较负,故一般难溶。如果阴、阳离子各有 3 个电荷,那么溶解熵更负,其盐更难溶。如镧系元素磷酸盐( $\text{LnPO}_4$ )难溶。对于单电荷的小阴离子同 3 个正电荷的阳离子组成的盐,溶解时也将有很负的熵,如稀土元素的氟化物、氢氧化物等,都是极难溶的。

#### 4. 讨论化学反应的方向和限度

通过计算或分析能确定  $\Delta_r G_m$  的符号,进而确定反应自发进行的方向。利用  $\Delta_r G_m^\ominus$  可求得热力学平衡常数,进而可讨论其反应的限度,属于这方面内容有化合物稳定性(热力学稳定性)、分解温度高低、溶解度的大小、化学反应得以进行的条件等。

## 例 题

**【例 1】**绝热箱中装有水,水中绕有电阻丝,由蓄电池供给电流(设电池在放电

时无热效应)。通电后电阻丝和水的温度皆有升高。若以电池为体系,以水和电阻丝为环境,则下述答案中,哪一组是正确的?

- (A)  $Q=0, w>0, \Delta U<0$  (B)  $Q<0, w<0, \Delta U>0$   
(C)  $Q>0, w=0, \Delta U>0$  (D)  $Q=0, w<0, \Delta U>0$

解答 (A)

【例 2】在计算化学反应的热效应时,下述说法中,哪一个正确?

- (A) 在同一算式中,必须用同一参比态的热效应数据  
(B) 在同一算式中,可用不同参比态的热效应数据  
(C) 在不同算式中,必须用同一参比态的热效应数据

解答 (A)。在同一算式中,不能用不同的参比态;在不同的算式中,可以用不同的参比态作标准。

【例 3】对于某种纯物质,下述说法中,哪些是错误的?

- (A) 升华热一定大于蒸发热 (B) 升华热一定大于熔化热  
(C) 熔化热一定大于蒸发热 (D) 蒸发热不一定小于升华热

解答 (C)和(D)。根据能量守恒定律,在一定压力、温度条件下,应有

$$\Delta H_{\text{升华}} = \Delta H_{\text{熔化}} + \Delta H_{\text{蒸发}}$$

而除了在临界点以外,所有相变潜热均不为零,所以(C)、(D)是错误的。熔化热与蒸发热的大小须根据不同体系而定。

【例 4】在某物质的临界点,下述答案中,哪一个正确?

- (A)  $\Delta H_{\text{升华}}=0$  (B)  $\Delta H_{\text{熔化}}=0$  (C)  $\Delta H_{\text{蒸发}}=0$  (D) 都不为零

解答 (C)。因为在临界点时气相与液相界面消失。

【例 5】标准离子生成热取氢离子的摩尔生成热为零,即  $\Delta_f H_{\text{m}, \text{H}^+(\text{aq})}^\ominus = 0$ 。在此规定下,氢气的摩尔生成热  $\Delta_f H_{\text{m}, \text{H}_2(\text{g})}^\ominus$  为何值?

- (A) 为零 (B) 不为零 (C) 视条件而定

解答 (A)。当反应仅涉及分子或离子时,分别以氢分子或氢离子的标准生成热为零作为参比态;如果反应中同时涉及分子和离子,则两种参比态共存。

【例 6】元素 S 的燃烧热与下列哪一种物质的标准生成热相等?

- (A)  $\text{SO}_2(\text{g})$  (B)  $\text{SO}_2(\text{l})$  (C)  $\text{SO}_3$  (D)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

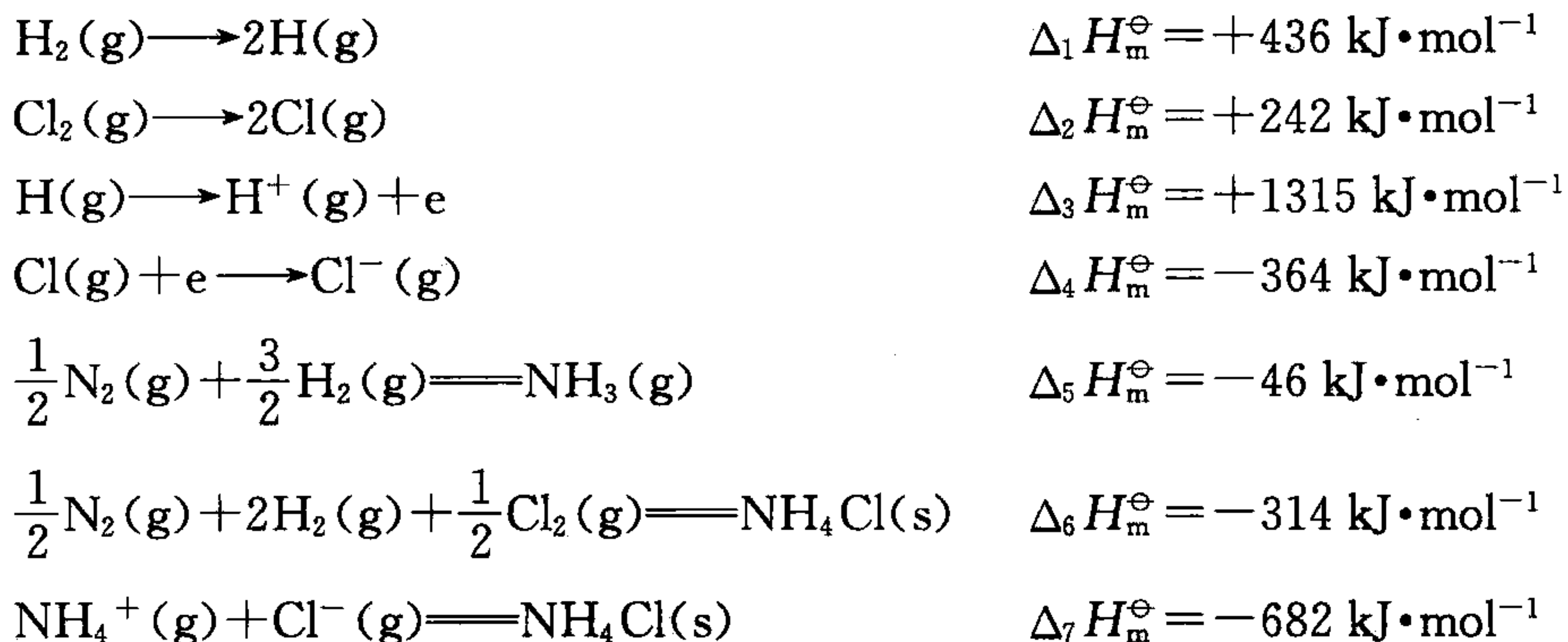
解答 (A)。这是规定的。

【例 7】氮气的键焓是断开 N—N 键后形成下列哪一物种所需要的能量?

- (A)  $\text{N}_2(\text{l})$  (B)  $\text{N}(\text{g})$  (C)  $\text{N}^{3-}(\text{g})$  (D)  $\text{N}_2(\text{g})$

解答 (B)

【例 8】从如下的数据计算反应  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{g})$  的  $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$  值



**解答 方法(一)** 求反应  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{g})$  中各物种的

$\Delta_f H_m^\ominus$ , 再用公式  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus_{\text{生成物}} - \sum \Delta_f H_m^\ominus_{\text{反应物}}$

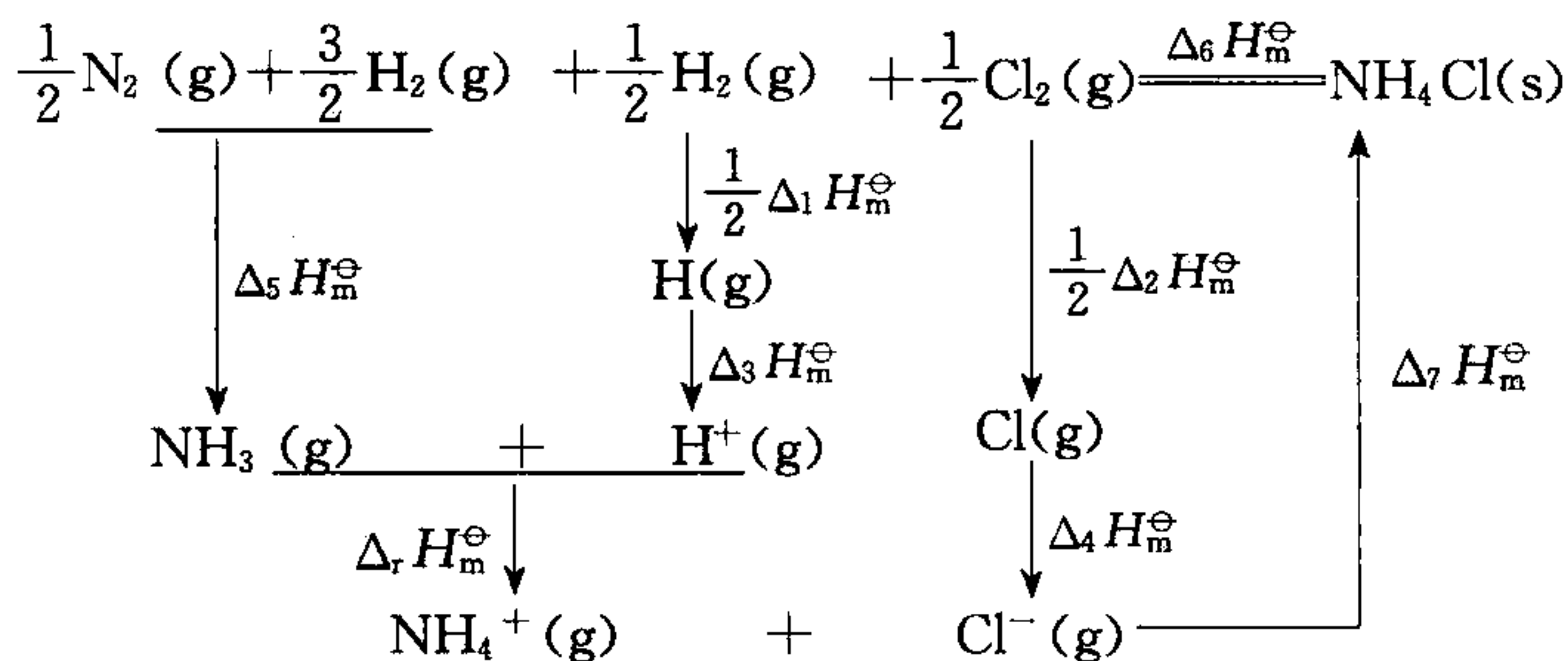
$$\begin{aligned} \Delta_f H_{m, \text{H}^+}^\ominus(\text{g}) &= \frac{1}{2} \Delta_1 H_m^\ominus + \Delta_3 H_m^\ominus \\ &= \frac{1}{2} \times 436 + 1315 = 1533 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_{m, \text{NH}_3}^\ominus(\text{g}) = \Delta_5 H_m^\ominus = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{m, \text{NH}_4^+}^\ominus(\text{g}) &= \Delta_6 H_m^\ominus - \frac{1}{2} \Delta_2 H_m^\ominus - \Delta_4 H_m^\ominus - \Delta_7 H_m^\ominus \\ &= +611 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_{m, \text{NH}_4^+}^\ominus(\text{g}) - \Delta_f H_{m, \text{H}^+}^\ominus(\text{g}) - \Delta_f H_{m, \text{NH}_3}^\ominus(\text{g}) \\ &= 611 - 1533 + 46 = -876 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

**方法(二) 设计热循环**



$$\begin{aligned} \therefore \Delta_6 H_m^\ominus &= \Delta_5 H_m^\ominus + \Delta_r H_m^\ominus + \frac{1}{2} \Delta_1 H_m^\ominus + \Delta_3 H_m^\ominus \\ &\quad + \frac{1}{2} \Delta_2 H_m^\ominus + \Delta_4 H_m^\ominus + \Delta_7 H_m^\ominus \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_6 H_m^\ominus - \Delta_5 H_m^\ominus - \frac{1}{2} \Delta_1 H_m^\ominus - \Delta_3 H_m^\ominus \\ &\quad - \frac{1}{2} \Delta_2 H_m^\ominus - \Delta_4 H_m^\ominus - \Delta_7 H_m^\ominus \\ &= -876 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**【例 9】** 设有平衡  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ , 在  $45^\circ\text{C}$  时, 向  $0.5 \text{ dm}^3$  的真空容器中, 引入  $0.003 \text{ mol}$  纯  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 当平衡建立后, 压力为  $0.26 \text{ atm}$ 。计算在这个温度下  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解百分率以及平衡常数  $K$ ; 又知  $\text{N}_2\text{O}_4$  按上式分解的反应热  $\Delta_r H_m^\ominus = 4.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求  $25^\circ\text{C}$  时的  $K$ ; 求出反应的标准熵变和随温度变化的标准自由能。

解答  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$   
 $n(1-\alpha) \quad 2n\alpha \quad \text{总摩尔数} = n(1+\alpha)$

$$1 + \alpha = \frac{pV}{nRT}$$

$$\alpha = \frac{pV}{nRT} - 1 = \frac{0.26 \times 0.5}{0.003 \times 0.082 \times 318} - 1 = 0.66$$

$$K = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p = \frac{4 \times (0.66)^2 \times 0.26}{1-0.66^2} = 0.81$$

$$\therefore \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} = \frac{4.16 \times 10^3 (318 - 298)}{8.31 \times 318 \times 298} = 0.11$$

$$\ln \frac{0.81}{K_1} = 0.11$$

$$\therefore K_1 = 0.72$$

由  $\Delta G_{298}^\ominus + 2.303RT \lg K = 0$

$$\Delta G_{298}^\ominus = 814.04 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

又  $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$ , 其中  $\Delta S^\ominus, \Delta H^\ominus$  可视为常数

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S^\ominus &= \frac{\Delta H^\ominus - \Delta G_T^\ominus}{T} \\ &= \frac{4160 - 814.04}{298} = 11.23 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta G_T^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = 4160 - 11.23T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

**【例 10】**  $298 \text{ K}$  时电池  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (20.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$  的电动势等于  $+1.015 \text{ V}$ 。电动势的温度系数为  $-4.92 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 求电池反应



在  $298 \text{ K}$  时的  $\Delta G^\ominus, \Delta S^\ominus, \Delta H^\ominus$ 。



解答 在恒压下

$$\Delta G^\ominus = -nF\varepsilon^\ominus, \quad \Delta G = -nF\varepsilon$$

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

把  $\Delta H = \Delta H^\ominus$  看成不随温度变化

$$\therefore \quad \frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{-d(T\Delta S)}{dT} = -\Delta S$$

即 
$$\Delta S = -\frac{d(\Delta G)}{dT}$$

又 
$$\Delta G = -nF\varepsilon, \quad \Delta S = nF \frac{d\varepsilon}{dT}$$

$\frac{d\varepsilon}{dT}$  称为电动势的温度系数

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= -2 \times 9.65 \times 10^4 \times 1.015 \\ &= -196 \times 10^3 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -196 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\ominus &= 2 \times 9.65 \times 10^4 \times (-4.92 \times 10^{-4}) \\ &= -95 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \therefore \quad \Delta H^\ominus &= \Delta G^\ominus + T\Delta S^\ominus \\ &= -196 - 95 \times 10^{-3} \times 298 = -224 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

\* \* \*

说明:

用 Born-Lande 公式计算简单 1-1 型离子晶体的晶格能基本符合要求,其公式形式为

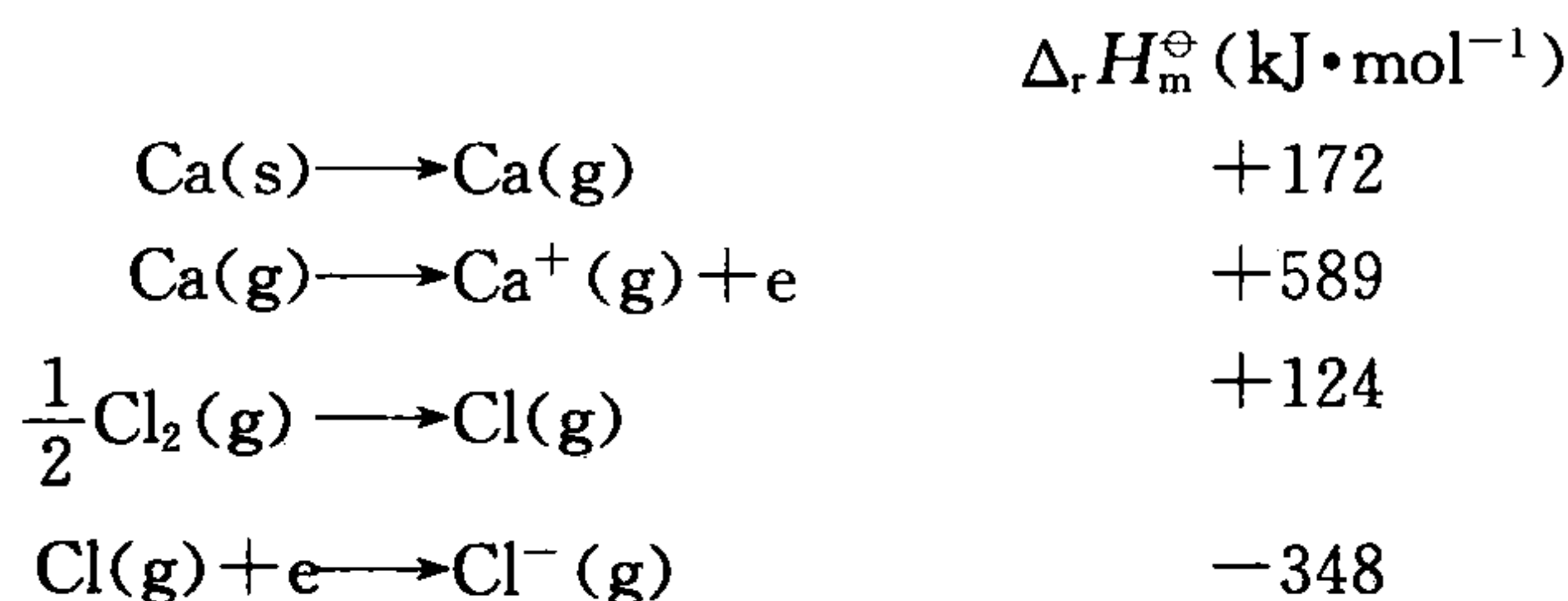
$$U = \frac{N_A A_a Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

当  $r_0$  的单为 pm 时,合并计算数值  $\frac{N_A \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0} = 138940$ ,将公式变为

$$U = \frac{138940 A_a Z_1 Z_2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$A_a$  为马德隆常数,NaCl 型的  $A_a$  为 1.7476,CsCl 型的为 1.7627,ZnS 型为 1.6381。 $n$  为玻恩指数,He 电子构型的  $n$  为 5,Ne 电子构型的为 7,Ar 电子构型的为 9,Kr 电子构型的为 10,Xe 电子构型的为 12,不同电子构型阴阳离子组成晶体,在公式中用它们的平均值。 $r_0$  为核间距(pm)。

【例 11】 $r_{\text{Ca}^{2+}} = 118 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Cl}^{-}} = 181 \text{ pm}$ ,从以下数据计算  $\text{CaCl}(\text{s})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

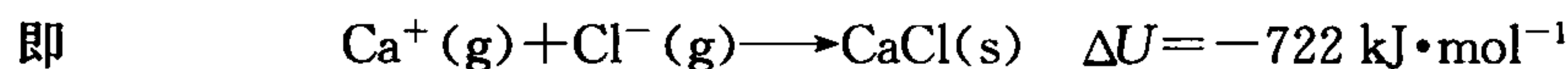


解答 由  $\frac{r_+}{r_-} = 0.65$  知, CaCl(s) 是 NaCl 型晶体。

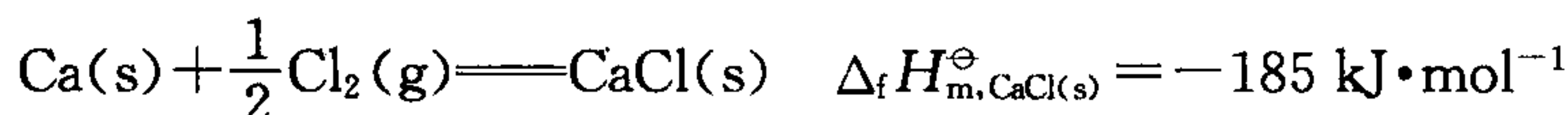
$$\therefore A_a = 1.748, \quad n = 9$$

代入 Born-Lande 公式得

$$U = 722 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

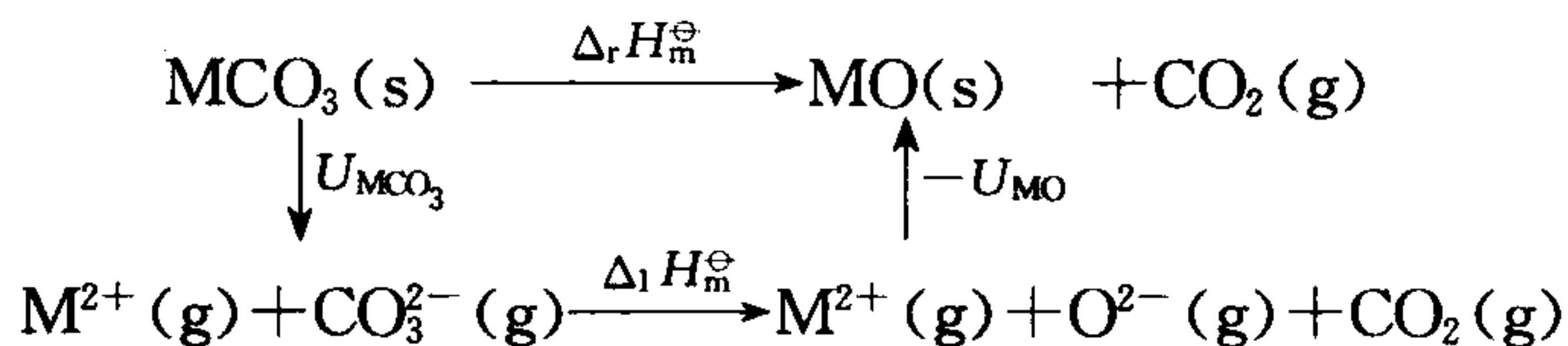


结合给出的热化学数据, 可求得



**【例 12】** 试用热力学原理讨论碱土金属碳酸盐热稳定性的变化规律。

解答 按碳酸盐分解反应式, 建立热力学循环如下:



$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = (U_{\text{MCO}_3} - U_{\text{MO}}) + \Delta_1 H_m^\ominus$$

其中 
$$U = \frac{138940 A_a Z_+ Z_-}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

令 
$$138940 A_a Z_+ Z_- = m, \quad 1 - \frac{1}{n} = 1$$

$$\therefore U = \frac{m}{r_+ + r_-}$$

对 MCO<sub>3</sub> 和 MO 可认为  $m$  相等

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = m \left( \frac{1}{r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{CO}_3^{2-}}} - \frac{1}{r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}} \right) + \Delta_1 H_m^\ominus$$

对不同的碱土金属, 半径不同, 所以将上式对  $r_{\text{M}^{2+}}$  求导数

$$\frac{d(\Delta_r H_m^\ominus)}{dr_{\text{M}^{2+}}} = -m \left[ \frac{1}{(r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{CO}_3^{2-}})^2} - \frac{1}{(r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}})^2} \right]$$

$$\therefore r_{\text{CO}_3^{2-}} > r_{\text{O}^{2-}}$$

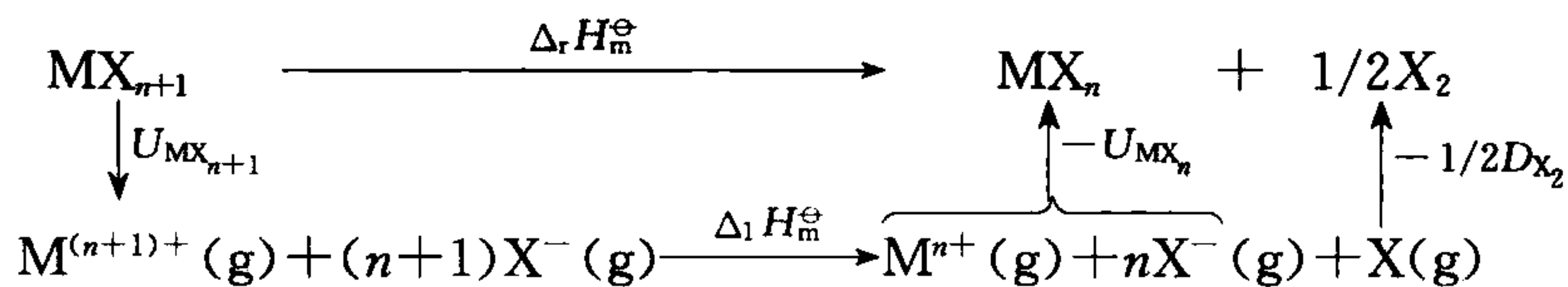
$$\therefore \frac{d(\Delta_r H_m^\ominus)}{dr_{M^{2+}}} > 0$$

所以碱土金属阳离子随半径增大,不利于它们的碳酸盐分解。也就是说,碱土金属碳酸盐从上到下稳定性增强,这种倾向也适用于碱土金属的其他含氧酸盐。

仿照上面的方法,也可以得出,当碱金属与半径较小阴离子形成化合物时,其稳定性由 Li → Cs 减弱,如氟化物 LiF 最稳定;当碱金属与半径较大的阴离子形成化合物时,其稳定性变化与上述相反,即 CsI 是最稳定的。

**【例 13】**高氧化态的金属卤化物中是以哪种最为稳定?

**解答** 因为高氧化态卤化物分解时,常变成较低氧化态的卤化物并有卤素单质生成。为此,设高氧化态化合物为  $MX_{n+1}$ ,并有如下形式的分解和循环:



$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = U_{MX_{n+1}} - U_{MX_n} + \left( \Delta_1 H_m^\ominus - \frac{1}{2} D_{X_2} \right)$$

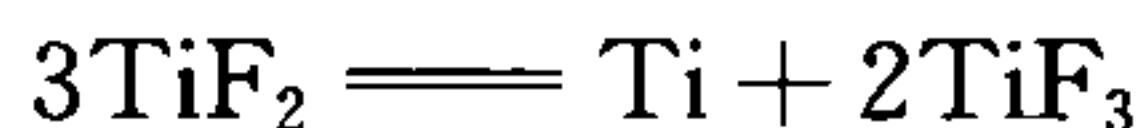
注意对  $F_2$  来说  $D$  是最小

将晶格能项,即  $(U_{MX_{n+1}} - U_{MX_n})$  对  $r_{X^-}$  求导数 ( $m = 138490 A_s Z_+ Z_-$ )

$$\frac{d(\Delta U)}{dr_{X^-}} = -m \left[ \frac{1}{(r_{M^{(n+1)+}} + r_{X^-})^2} - \frac{1}{(r_{M^{n+}} + r_{X^-})^2} \right]$$

因为  $r_{M^{(n+1)+}} < r_{M^{n+}}$ , 所以  $\frac{d(\Delta U)}{dr_{X^-}} < 0$ , 得出随半径变小,两种卤化物晶格能之差变大。再综合离解能  $D$  等因素,得出高氧化态金属卤化物分解,以氟化物分解的  $\Delta_r H_m^\ominus$  最高,即高氧化态氟化物最为稳定。例如在  $CuF_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI_2$  系列中,最稳定的是  $CuF_2$ ,最不稳定的是  $CuI_2$ 。

通过上面的分析和讨论,也很容易推论出大的阴离子往往使金属的较低氧化态稳定,例如  $TiCl_2$ 、 $TiBr_2$ 、 $TiI_2$  均存在, $TiF_2$  至今未制得,可能是发生如下的歧化反应

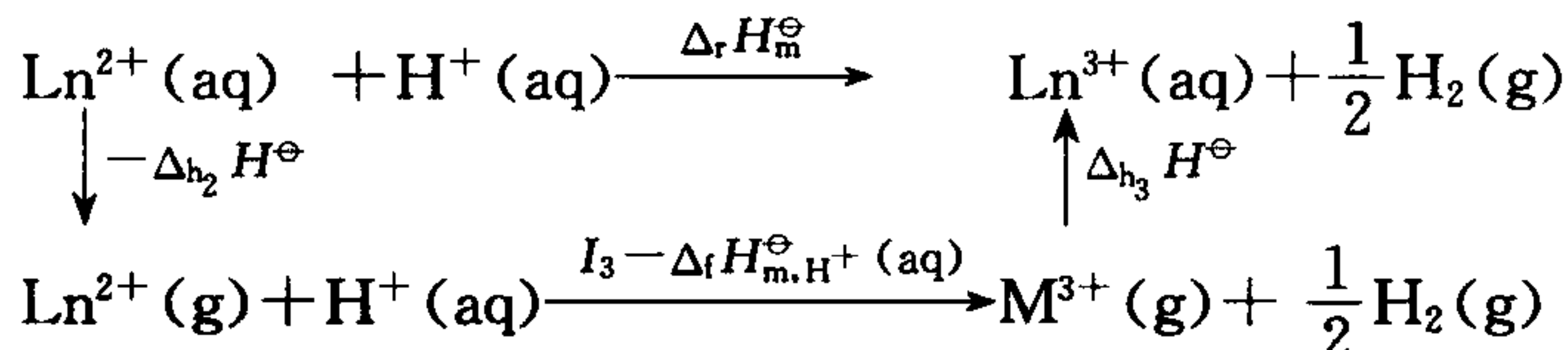


因此也可以说大的阴离子往往可以稳定中间氧化态,使之不发生歧化。

通过以上几例,可以看出变化过程中的晶格能起着举足轻重的作用。很明显,如果对于其他各能量,晶格能相对较小,则类似以上介绍的规律性就难以存在,但上述讨论问题的方法仍然适用,即在大多数情况下,具体问题还是要通过具体运算后再得出结论。

**【例 14】**为什么说镧系  $\varphi_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}$  值相对高低主要是由第三电离势  $I_3$  所决定?

**解答** 将标准电极  $\text{Ln}^{3+} + e \longrightarrow \text{Ln}^{2+}$  和标准氢电极构成电池,可写出电池反应,并通过电池反应设计循环,因为反应的  $\Delta_r S_m^\ominus$  较小,故用  $\Delta_r H_m^\ominus$  代替  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。



$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_{h_2} H^\ominus + \Delta_{h_3} H^\ominus + I_3 - \Delta_f H_{m,\text{H}^+}^\ominus(\text{aq})$$

$$\therefore \Delta_f H_{m,\text{H}^+}^\ominus(\text{aq}) = 0(\text{人为规定})$$

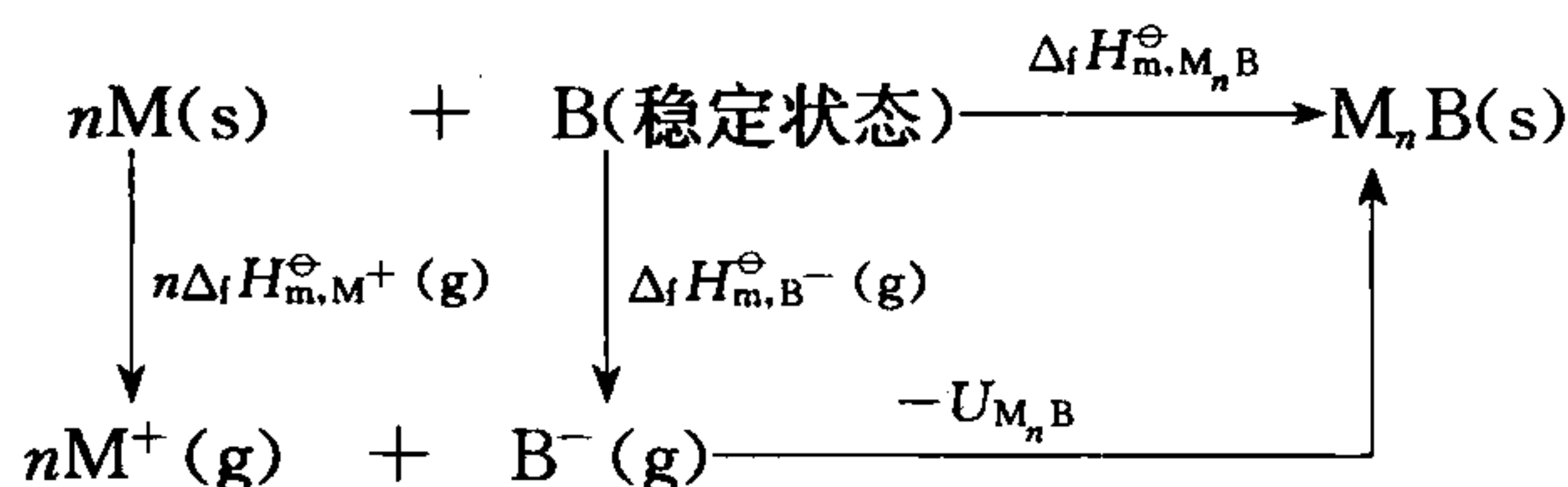
$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = I_3 + (\Delta_{h_3} H_m^\ominus - \Delta_{h_2} H_m^\ominus)$$

$\Delta_{h_2} H_m^\ominus$  ——  $\text{Ln}^{2+}(\text{g})$  的水合热,  $\Delta_{h_3} H_m^\ominus$  ——  $\text{Ln}^{3+}(\text{g})$  的水合热

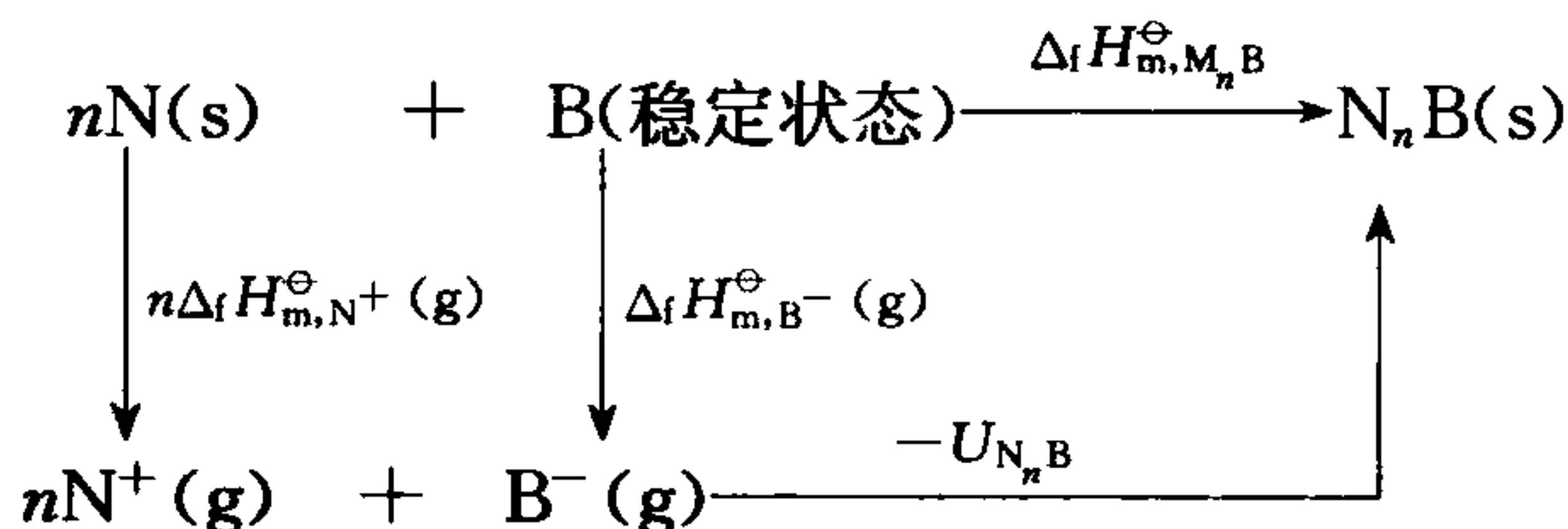
离子的水合热主要决定于离子的电荷与离子半径之比( $z/r$ ),故  $\Delta_{h_3} H_m^\ominus - \Delta_{h_2} H_m^\ominus$  值相对变化较小,可视为常数。那么电池反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  主要由  $I_3$  所决定,  $\Delta_r G_m^\ominus$  相对大小也主要由  $I_3$  决定。根据  $\Delta_r G_m^\ominus = -nF\epsilon^\ominus$ , 所以  $\varphi_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}$  的值相对高低主要由第三电离势  $I_3$  所决定。

**【例 15】**若  $M^+$  与  $N^+$  半径相等,对任何特定阴离子  $B^-$  所组成的盐  $M_n B$  和  $N_n B$ , 它们的  $\Delta_f H_m^\ominus$  之差为一常数,试证明之。

**解答** 设计生成  $M_n B(\text{s})$  的热力学循环



生成  $N_n B(\text{s})$  的热力学循环



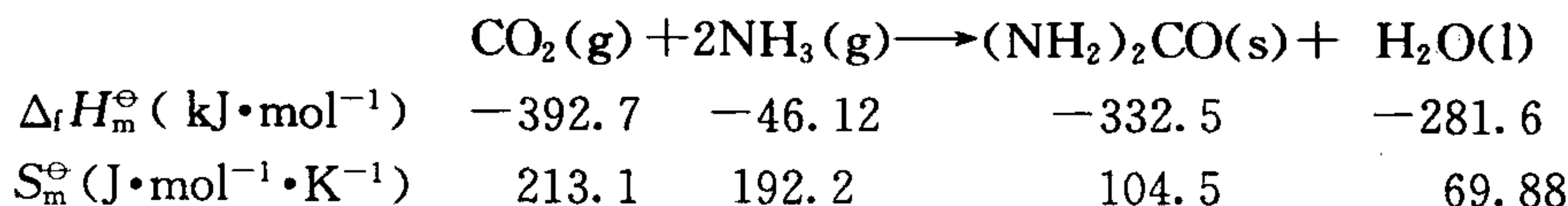
因为  $M^+$  与  $N^+$  半径相等,同种阴离子,所形成的晶型也必然相同,则  $U_{N_n B} \approx U_{M_n B}$

$$\Delta_f H_{m,M_n B}^\ominus - \Delta_f H_{m,N_n B}^\ominus = n(\Delta_f H_{m,M^+}^\ominus(\text{g}) - \Delta_f H_{m,N^+}^\ominus(\text{g}))$$



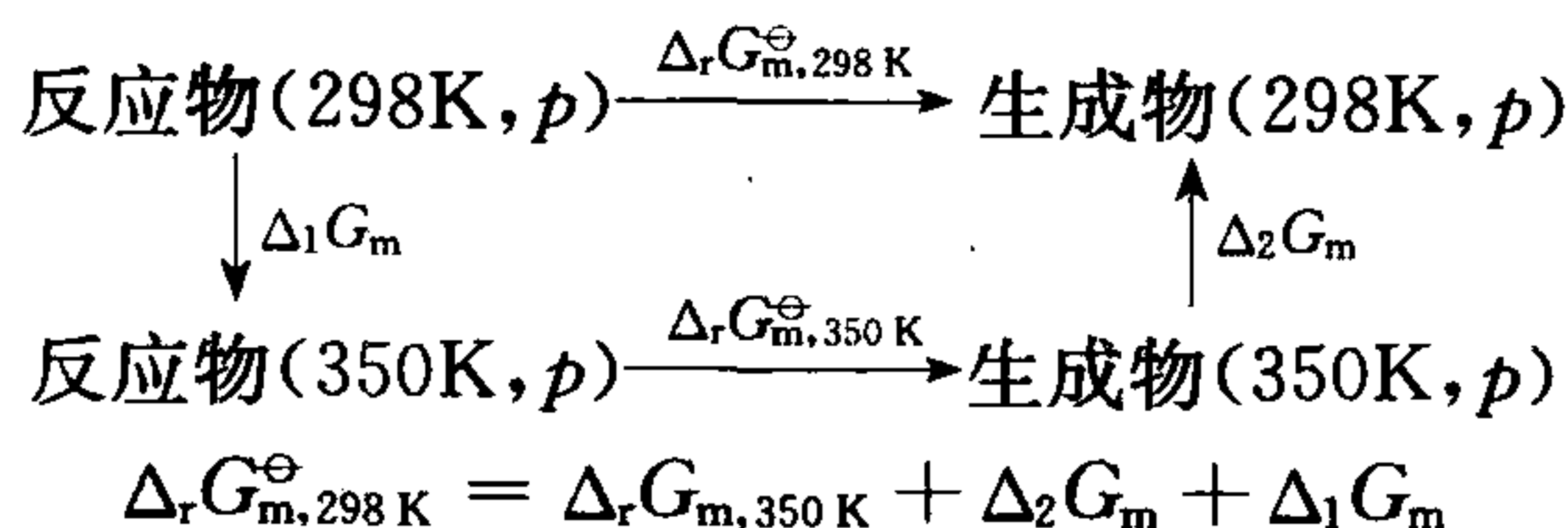
当阴离子  $B^-$  变化时, 只要  $M, N$  不变,  $\Delta_f H_{m, M^+}^\ominus (g) - \Delta_f H_{m, N^+}^\ominus (g)$  肯定为常数。

【例 16】已知 350 K 时



求恒压下, 298 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解答 分析: 求  $\Delta_r G_{m, 298, K}^\ominus$ , 若用吉布斯-赫姆霍兹方程, 缺少数据, 为此设计循环



在可逆不作非体积功时

$$dG = -SdT + Vdp$$

恒压时,  $dP=0$ :

$$dG = -SdT$$

$$\therefore \Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} SdT, \text{把 } S \text{ 看成常数}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G_{m, 298}^\ominus &= \Delta_r G_{m, 350}^\ominus - \int_{350}^{298} \sum S_{m, \text{生成物}}^\ominus dT - \int_{298}^{350} \sum S_{m, \text{反应物}}^\ominus dT \\ &= \Delta_r G_{m, 350\text{K}}^\ominus + \int_{298}^{350} \Delta S dT \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_{m, 350\text{K}} = -0.423 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{m, 350\text{K}} = -129.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_{m, 350\text{K}} = \Delta_r H_{m, 350\text{K}} - T \Delta_r S_{m, 350\text{K}} = 18.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_{m, 298}^\ominus = 18.85 + \int_{298}^{350} (-0.423) dT = -3.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

把上题改为恒温条件下, 比如 350 K 时, 如体系压力变化了若干倍, 则体系  $\Delta_r G_m$  如何求, 请读者自行思考。

【例 17】 $\text{KClO}_4$  和  $\text{CaSO}_4$  是两种  $\Delta_s G_m^\ominus$  (s: 溶解) 值相近的微溶盐,  $\text{CaSO}_4$  的溶解度随温度升高而降低, 而  $\text{KClO}_4$  的溶解度随温度升高而增加, 试解释。

解答 由于微溶,  $\Delta_s G_m^\ominus > 0$ 。对  $\text{CaSO}_4$  来说, 离子电荷高, 半径小, 就难溶解推知,  $\Delta_s S_{m, \text{CaSO}_4}^\ominus < 0$ , 因此  $\Delta_s H_{m, \text{CaSO}_4}^\ominus > 0$ 。由晶格能公式推知  $\text{CaSO}_4$  的晶格能大于  $\text{KClO}_4$  的晶格能,  $\Delta_s H_{m, \text{KClO}_4}^\ominus < \Delta_s H_{m, \text{CaSO}_4}^\ominus$ , 且  $\Delta_s H_{m, \text{KClO}_4}^\ominus > 0$ , 为了使  $\Delta_s G_m^\ominus$  相近,

只有  $\Delta_s S_{m, \text{KClO}_4}^\ominus > 0$ 。根据

$$\Delta_s G_m^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus - T \Delta_s S_m^\ominus$$

或

$$\Delta_s G_m = \Delta_s G_m^\ominus - \int_{T_1}^{T_2} \Delta_s S_m dT$$

温度升高,  $\text{KClO}_4$  的  $\Delta_s G_m$  下降, 有利溶解。(因为  $\lg K_{\text{sp}} = \frac{-\Delta_s G_m^\ominus}{2.303RT}$ )

**【例 18】** 在  $550^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ atm}$  下, 甲醇脱氢生产甲醛的反应中, 银催化剂的活性逐渐降低, 其光泽也逐渐消失。有人怀疑, 此现象是由于有  $\text{Ag}_2\text{O}$  生成所致。试评价此观点。已知

$$\Delta_f G_{m, \text{Ag}_2\text{O}}^\ominus = -10.837 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

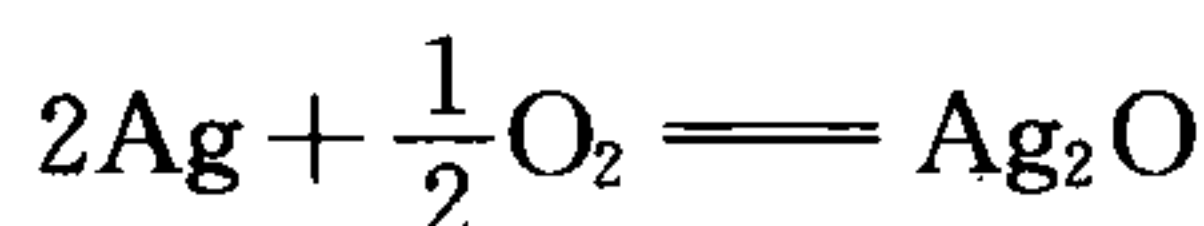
$$\Delta_f H_{m, \text{Ag}_2\text{O}}^\ominus = -30.585 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{p, \text{Ag}_2\text{O}} = 65.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_{p, \text{Ag}} = 26.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_{p, \text{O}_2} = 31.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

解答



$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_f H_{m, \text{Ag}_2\text{O}}^\ominus - \Delta_f G_{m, \text{Ag}_2\text{O}}^\ominus}{298} = -66.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r c_p = -3.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r S_{m, 823\text{K}} - \Delta_r S_m^\ominus = \int_{298}^{823} \frac{\Delta_r c_p}{T} dT = -3.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{m, 823\text{K}} - \Delta_f H_{m, \text{Ag}_2\text{O}}^\ominus = \int_{298}^{823} \Delta_r c_p dT = -1974.5 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta_r S_{m, 823\text{K}} = -66.27 - 3.61 = -69.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{m, 823\text{K}} = -30585 - 1974.5 = -32559.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m, 823\text{K}} = \Delta_r H_{m, 823\text{K}} - 823 \times \Delta_r S_{m, 823\text{K}} = 24984.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$\therefore$  上述反应在给定条件下不能自发向右进行。

所以银催化剂的失活并不是由于生成  $\text{Ag}_2\text{O}$  所造成的。

## 习 题

### 一、选择题

1. 下列哪一形式的  $\Delta_r H_{298\text{K}}^\ominus$  表明的是  $\Delta_f H_{m, \text{CO}_2}^\ominus(\text{g})$  ( )。



2. 下列说法中,完全正确的是( )。
- (A) 放热反应均是自发反应  
(B)  $\Delta_r S_m$  为正值反应均是自发反应  
(C) 摩尔数增加的反应, $\Delta_r S_m$  为正值  
(D) 如  $\Delta_r H_m$  与  $\Delta_r S_m$  均为正值,当温度上升时, $\Delta_r G_m$  将降低
3. 把  $\Delta_r H_m^\ominus$  近似看成不随温度变化的常数,表达化学反应的平衡常数与温度关系的公式称为( )。
- (A) 范特霍夫方程 (B) 吉布斯方程  
(C) 范德瓦耳斯方程 (D) 玻恩-兰德方程
4. 已知反应  $2\text{HN}_3 + 2\text{NO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{N}_2$ , 在  $25^\circ\text{C}$  时,  $\Delta_f H_{m,\text{HN}_3}^\ominus = +264 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_{m,\text{H}_2\text{O}_2}^\ominus = -187.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_{m,\text{NO}}^\ominus = +90.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为( )。
- (A)  $-896.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (B)  $+937.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
(C)  $-309.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (D)  $+745.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
5. 在  $25^\circ\text{C}$  时,下列化学反应中熵值改变最大的是( )。
- (A)  $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$   
(B)  $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$   
(C)  $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g})$   
(D)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
6. 下列碳酸盐中,分解温度最低的是( )。
- (A)  $\text{MgCO}_3(\text{s})$  (B)  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  (C)  $\text{SrCO}_3(\text{s})$  (D)  $\text{BaCO}_3(\text{s})$
7. 一些无水盐的  $\Delta_s G_m$  大小顺序同盐溶解度大小顺序不一致,其原因正确的是( )。
- (A)  $\Delta_s G_m$  不能确定溶解限度  
(B) 和饱和溶液平衡的固相水合物不相一致  
(C) 溶解主要由热力学函数  $\Delta_s S_m$  支配  
(D) 由溶解过程动力学因素决定
8. 在绝热体系中,若体系做功,则体系的温度必定( )。
- (A) 升高 (B) 降低 (C) 保持恒定 (D) 先降低后升高

9. 已知  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的  $\Delta_f H_{\text{m}, \text{Ag}_2\text{O}}^\ominus = -30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S_{\text{m}, \text{Ag}_2\text{O}}^\ominus = 122 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\Delta_f G_{\text{m}, \text{Ag}_2\text{O}}^\ominus$  为( )。

- (A)  $-96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (B)  $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (C)  $36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (D) 无法得知

10. 已知  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_1 H_{\text{m}}^\ominus$   
 $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_2 H_{\text{m}}^\ominus$   
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_3 H_{\text{m}}^\ominus$   
 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_4 H_{\text{m}}^\ominus$

上述各反应的反应热之间的关系表达式中, 正确的是( )。

- (A)  $\Delta_1 H_{\text{m}}^\ominus = \Delta_2 H_{\text{m}}^\ominus + \Delta_3 H_{\text{m}}^\ominus + \Delta_4 H_{\text{m}}^\ominus$   
 (B)  $3\Delta_1 H_{\text{m}}^\ominus = \Delta_2 H_{\text{m}}^\ominus + 2\Delta_3 H_{\text{m}}^\ominus + 6\Delta_4 H_{\text{m}}^\ominus$   
 (C)  $\Delta_1 H_{\text{m}}^\ominus = \frac{1}{3}\Delta_2 H_{\text{m}}^\ominus + \Delta_3 H_{\text{m}}^\ominus + \Delta_4 H_{\text{m}}^\ominus$   
 (D)  $\Delta_1 H_{\text{m}}^\ominus + \Delta_4 H_{\text{m}}^\ominus = \Delta_2 H_{\text{m}}^\ominus + \Delta_3 H_{\text{m}}^\ominus$

11. 下面每组中的两个过程伴随着有较大的熵增的是( )。

- (1) ① 固态水在  $0^\circ\text{C}$  时变为  $0^\circ\text{C}$  的水蒸气  
 ② 液态水在  $0^\circ\text{C}$  时变为  $0^\circ\text{C}$  的水蒸气  
 (2) ① 在给定温度下, 液体在低于饱和蒸气压的压力条件下蒸发为气体  
 ② 在给定温度下, 液体在等于饱和蒸气压的压力条件下蒸发为气体

- (A) (1) ①, (2) ① (B) (1) ②, (2) ①  
 (C) (1) ②, (2) ② (D) (1) ①, (2) ②

12. 反应  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  在某温度自发向右进行, 若反应  $|\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus| = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $|\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus| = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则下列正确的是( )。

- (A)  $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus > 0, \Delta_r G_{\text{m}}^\ominus < 0$  (B)  $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus < 0, \Delta_r G_{\text{m}}^\ominus > 0$   
 (C)  $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus > 0, \Delta_r G_{\text{m}}^\ominus > 0$  (D)  $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus < 0, \Delta_r G_{\text{m}}^\ominus < 0$

13.  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  在绝热钢筒中反应生成水, 则下列状态函数中, 增加为零的是( )。

- (A)  $\Delta U$  (B)  $\Delta H$  (C)  $\Delta S$  (D)  $\Delta G$

14. 下述说法中, 正确的是( )。

- (A) 水的生成热即是氢气的燃烧热  
 (B) 水蒸气的生成热即是氢气的燃烧热  
 (C) 水的生成热即是氧气的燃烧热



(D) 水蒸气的生成热即是氧气的燃烧热

15. 氧气的燃烧热应为( )。

(A) 大于零 (B) 小于零 (C) 等于零 (D) 不存在

16. 不经具体计算,能确定下列反应中  $\Delta H$  与  $\Delta U$  相差最大的是( )。

(A)  $C(s) + Si(s) = SiC(s)$  (B)  $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$

(C)  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$  (D)  $2C(s) + 3H_2(g) = C_2H_6(g)$

17. 因为  $NH_4^+$  和  $Rb^+$  的半径相当接近,对任一阴离子  $X^{n-}$ ,近似地存在:

$$\frac{1}{n}(\Delta_f H_{m,(NH_4)_n X(s)}^\ominus - \Delta_f H_{m,Rb_n X(s)}^\ominus) = 128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

现有下列一些数据:

$$\Delta_f H_{m,Rb_2O(s)}^\ominus = -330.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_{m,Rb_2O_2(s)}^\ominus = -425.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_{m,RbO_2(s)}^\ominus = -264.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_{m,RbH(s)}^\ominus = -47.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_{m,RbOH(s)}^\ominus = -418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_{m,RbNH_2(s)}^\ominus = -109.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

下列固体铵化合物估计不可能存在的一组是( )。

(A)  $NH_4OH(s), (NH_4)_2O(s)$  (B)  $NH_4NH_2(s), NH_4H(s)$

(C)  $(NH_4)_2O_2(s), NH_4O_2(s)$  (D)  $(NH_4)_2O(s), (NH_4)_2O_2(s)$

18. 固体溶于水时,其溶解热与下列哪两种能量的相对值有关?( )

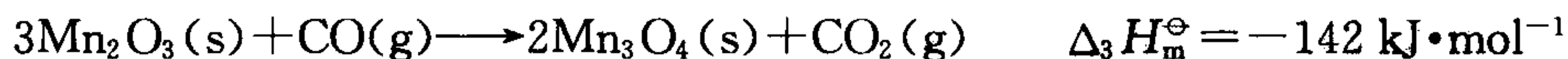
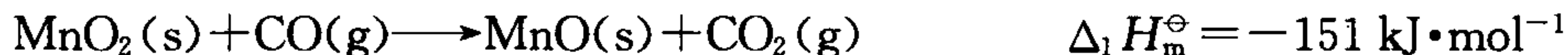
(A) 离解能和电离能 (B) 晶格能和水合能

(C) 离解能和水合能 (D) 晶格能和电离能

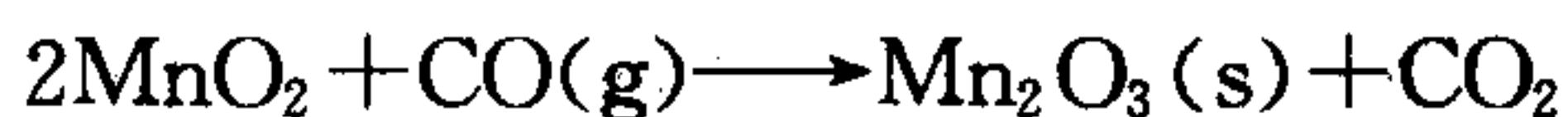
19. 下列物质中,可使  $CaSO_4$  的热分解温度有所降低的是( )。

(A) 硫 (B) 碳 (C) 石英砂 (D) 氧化铝

20. 已知下面的热反应方程式:



则下面反应的  $\Delta_m^\ominus$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 为( )。



(A) -218.7 (B) -145.2 (C) -264.8 (D) -312.5

## 二、填空

### 1. 若反应



在下列两种情况下它们各自是什么过程(指恒压、恒容)

A. 在开口的容器中进行:

反应(1) \_\_\_\_\_, 反应(2) \_\_\_\_\_, 反应(3) \_\_\_\_\_;

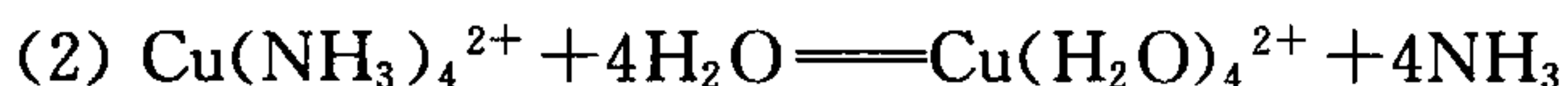
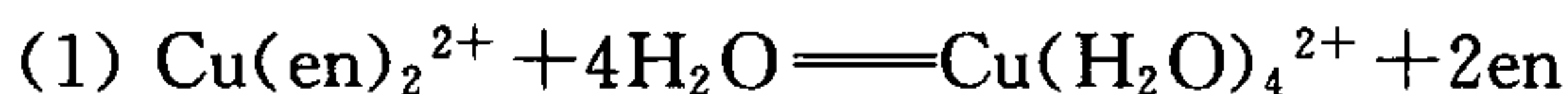
B. 在密闭的容器中进行:

反应(1) \_\_\_\_\_, 反应(2) \_\_\_\_\_, 反应(3) \_\_\_\_\_。

2. 由 0 K 到 298 K, 某物质在  $T$  温度时经过由固到液的相变,  $0 \text{ K} < T < 298 \text{ K}$ , 那么该物质的标准熵值表达式为\_\_\_\_\_。

3. 可逆过程不做非体积功,  $dG =$ \_\_\_\_\_。

4. 下列两个反应

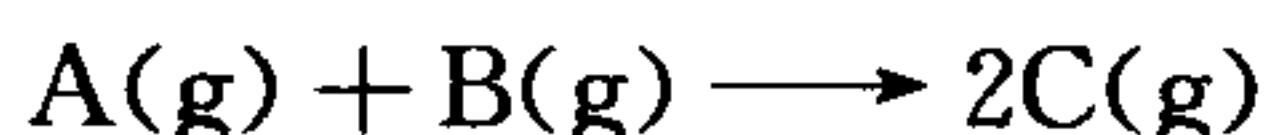


假定  $\text{Cu}-\text{en}$ 、 $\text{Cu}-\text{NH}_3$  两种配离子中心离子与配位原子间键能相同, 反应熵增大是反应为\_\_\_\_\_, 更稳定的配离子为\_\_\_\_\_。

5. 用正负符号填写下表空格。

变 化	$\Delta H_m$	$\Delta S_m$	$\Delta G_m$
固体表面吸附气体			
渗透(降温)			
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$			
电解水			
少量 $\text{NaNO}_3$ 溶于水(降温)			
撒食盐使冰熔化			

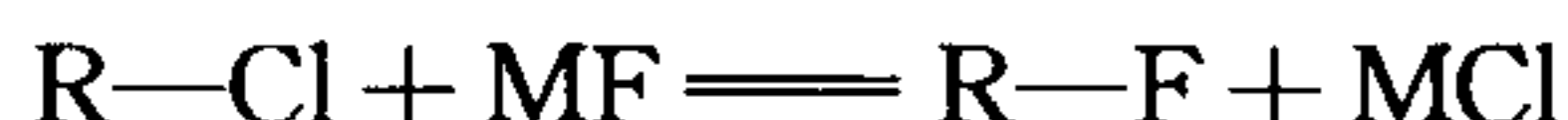
6.  $25^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$  下, 理想气体化学反应



设有两种变化过程: 第一种过程是放出  $10 \text{ kJ}$  热, 但没有做功; 第二种过程是做了最大功, 且放出  $2.98 \text{ kJ}$  热, 试填写下表。

	Q	$w_{\text{体积}}$	$w_{\text{非体积}}$	$\Delta U_m^\ominus$	$\Delta H_m^\ominus$	$\Delta S_m^\ominus$	$\Delta G_m^\ominus$
第一种过程							
第二种过程							

7. 制备氟的有机化合物方法之一,可用金属氟化物同有机氯化物反应,即

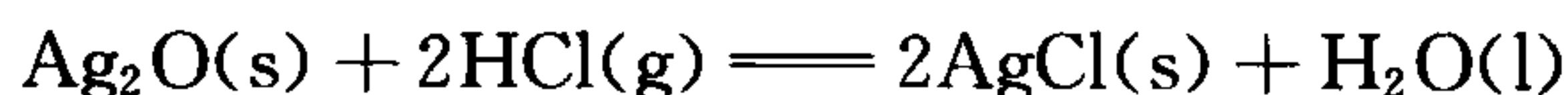


M 是碱金属 Li、Na、K、Cs。氟化效果最好的是\_\_\_\_\_。MF 中,晶格能较大的是\_\_\_\_\_,较小的是\_\_\_\_\_。如上的氟化反应热力学推动力主要是来自\_\_\_\_\_。

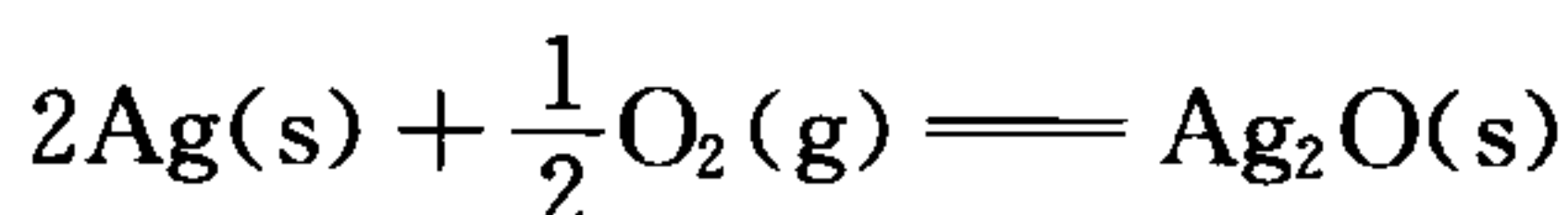
8. 已知  $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$ ,  $T=980 \text{ K}$  时,  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 。当体系温度低于  $980 \text{ K}$  时估计  $\Delta_r G_m^\ominus$  的正负符号为\_\_\_\_\_,所以 CO 将发生\_\_\_\_\_反应;当温度高于  $980 \text{ K}$ ,C 则“汽化”生成\_\_\_\_\_。在冶金工业中,以 C 作为还原剂温度高于  $980 \text{ K}$  的氧化产物是以\_\_\_\_\_为主,低于  $980 \text{ K}$  时以\_\_\_\_\_为主。

### 三、问题与计算

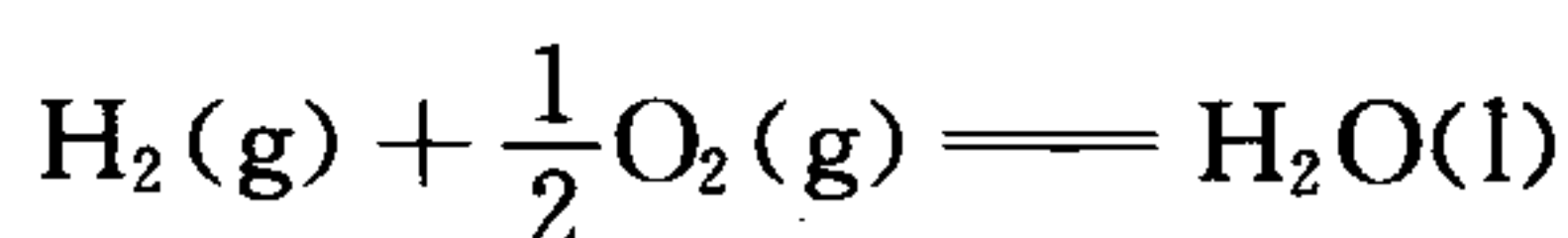
- 在  $800 \text{ K}$  时  $8 \text{ mol}$  的理想气体等温膨胀,它的内压为  $8 \text{ atm}$ ,抵抗  $2 \text{ atm}$  的恒外压作功,体积增加到 4 倍,求  $w$ 、 $q$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。
- 在弹式量热计内进行反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ ,放出的热量为  $87.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,计算此反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta U$ 。
- 在一敞口的试管内加热反应  $\text{KClO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$  放出  $89.5 \text{ kJ}$  热量,计算:  
(1)  $\Delta H$ ; (2)  $\Delta n(\text{g})$ ; (3)  $\Delta U(25^\circ \text{C})$
- 从下列数据计算  $\text{AgCl}$  在  $25^\circ \text{C}$  时标准摩尔生成热



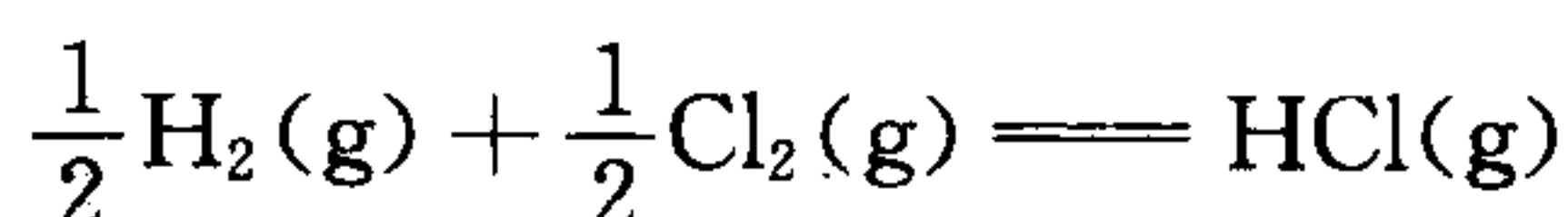
$$\Delta_1 H_m^\ominus = -324.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_2 H_m^\ominus = -32.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

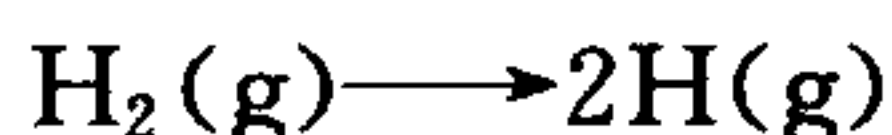


$$\Delta_3 H_m^\ominus = -285.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

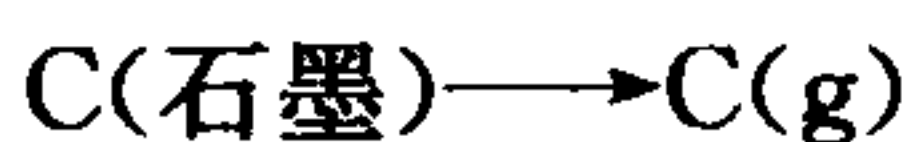


$$\Delta_4 H_m^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

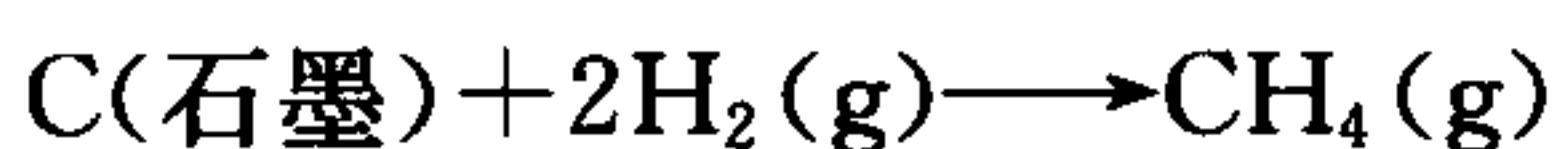
5. 计算  $\text{CH}_4$  分子中 C—H 键的键焓。已知



$$D = 434.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{s}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 714.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}, \text{CH}_4}^{\ominus}(\text{g}) = -74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 已知下列键焓数据。

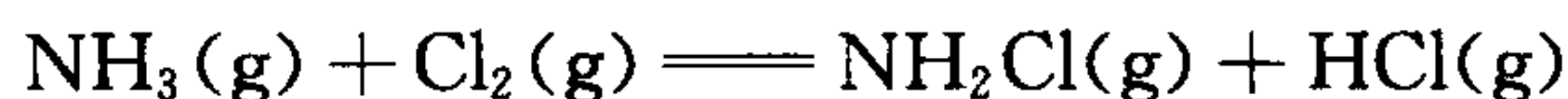
$$\text{键焓}_{(\text{Cl}-\text{Cl})} = 242.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{键焓}_{(\text{N}-\text{H})} = 388.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{键焓}_{(\text{N}-\text{Cl})} = 200.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{键焓}_{(\text{H}-\text{Cl})} = 430.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试估算



的反应热效应。

7. 在弹式量热器中测得液体火箭燃料联氨进行燃烧反应的热量在  $25^\circ\text{C}$  时为  $-629.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知  $25^\circ\text{C}$  时的下列数值

$$\text{键焓}_{(\text{N}-\text{N})} = 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{键焓}_{(\text{O}=\text{O})} = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{键焓}_{(\text{N}-\text{H})} = 389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{键焓}_{(\text{O}-\text{H})} = 464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

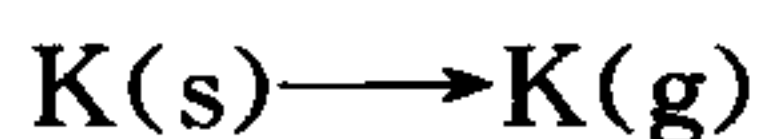
$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\ominus} = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, \text{N}_2\text{H}_4(\text{l})}^{\ominus} = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

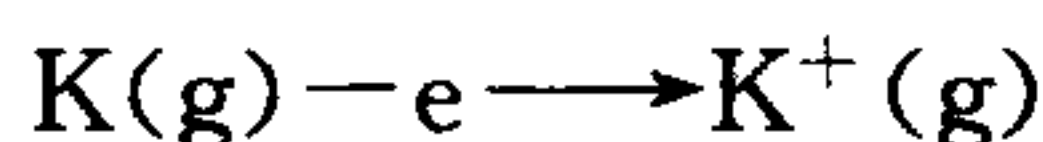
求  $\text{N}_2$  的离解能。

8. 设有一个含  $n$  个碳原子的烷烃 ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) 完全燃烧, 试证明燃烧反应焓变  $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}$  是  $n$  的线性函数, 已知石墨原子化焓 ( $1 \text{ atm}, 298 \text{ K}$ ) 是  $720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

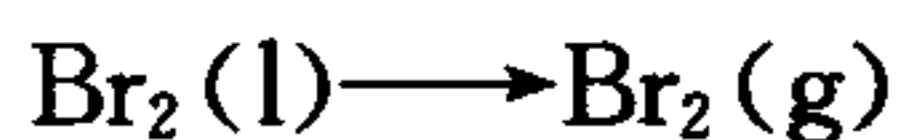
9. 已知:



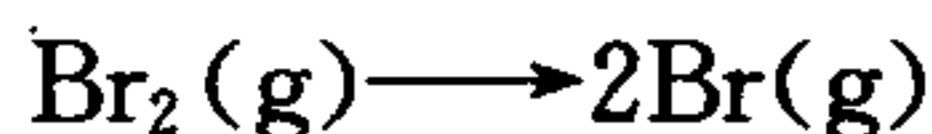
$$\Delta_1 H_{\text{m}}^{\ominus} = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



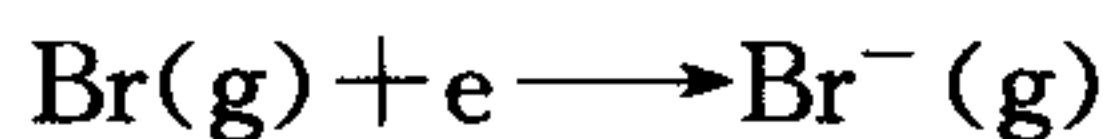
$$\Delta_2 H_{\text{m}}^{\ominus} = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



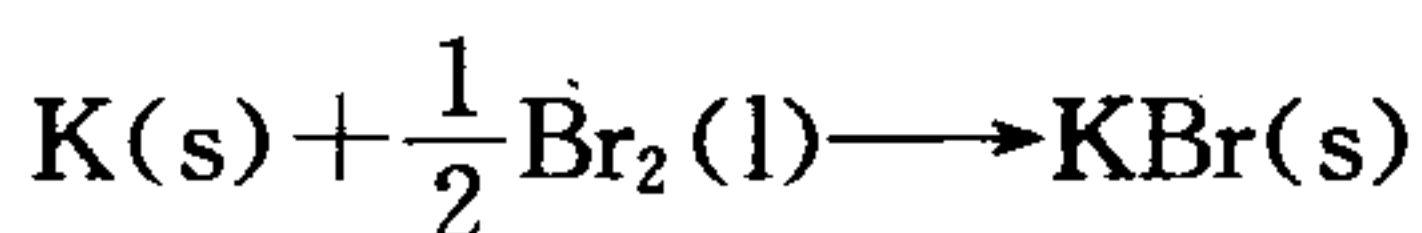
$$\Delta_3 H_{\text{m}}^{\ominus} = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_4 H_{\text{m}}^{\ominus} = 192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



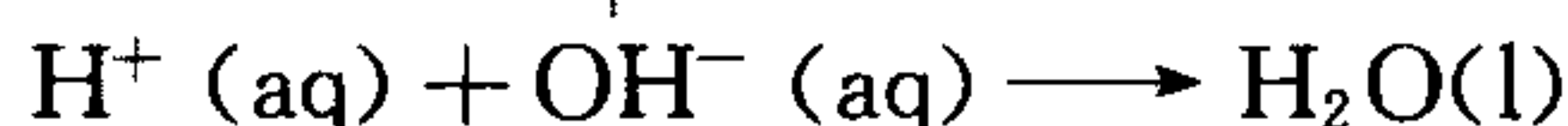
$$\Delta_5 H_{\text{m}}^{\ominus} = -324.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}, \text{KBr}(\text{s})}^{\ominus} = -392.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算  $\text{KBr}(\text{s})$  的晶格能  $U$ 。

10. 在水溶液中强酸与强碱的中和反应可用下式表示:



$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} = -55.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

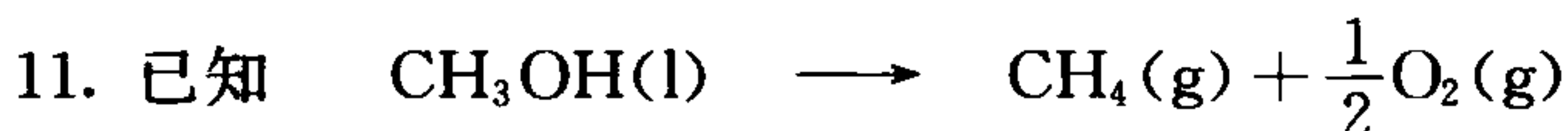


$$S_{m, [\text{OH}^- (\text{aq})]}^\ominus = -10.53 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m, [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}^\ominus = 69.85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

计算:(1) 这个反应的标准熵变,并解释它的正负号。(提示,  $\text{H}^+(\text{aq})$  的标准熵指定为 0)

(2) 此反应的标准自由能。



$$\Delta_f G_m^\ominus \quad -166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus \quad -238.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 在 25 °C, 1 atm 下反应能否自发进行?

(2) 该反应的  $\Delta S$  是正还是负? 其数有多大?

(3) 在多少温度以上, 反应才能自发进行?

(4) 用此反应生产  $\text{CH}_4$  有何缺点?

12. 一般的化学反应都在敞开的容器中进行, 可视压力恒定为 1 atm, 故我们在研究化学反应时不考虑  $\Delta G$  随压力的变化,  $\Delta H$  在一定的温度范围内也可视为不变。实际上  $\Delta G$  和  $\Delta S$  不但随温度变化, 同时也随压力而变, 请做下题。

反应



自由能(kJ)随温度与压力的变化

$\Delta G_p^\ominus$ $t$ °C \ 压力 atm	1	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$
25	130	119	107	96
200	103	85	66	48
400	71	50	26	7
600	39	5	-29	-63
1000	-25	-75	-124	-174

参考以上数据,

(1) 证明在任何指定温度下  $\Delta G^p$  随压力变化符合下式:

$$\Delta G^p = \Delta G^{1 \text{ atm}} + A \lg p$$

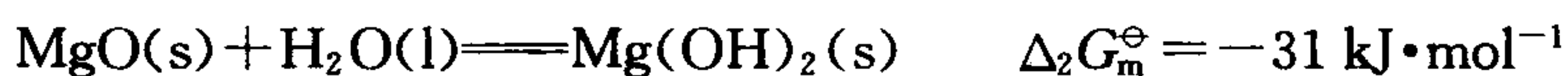
(2) 计算 25 °C 时常数 A 值;

(3) 计算 25 °C 时 1 atm、 $10^{-2}$  atm、 $10^{-4}$  atm 的  $\Delta S$ ;

(4) 证明  $\Delta S^p = \Delta S^{1 \text{ atm}} - \frac{A}{T} \lg p$ 。

13. 室温下暴露在空气中的金属铜,其表面逐渐覆盖一层黑色氧化物,当被加热超过一定温度后,黑色氧化物就转变为红色氧化物,在更高温度时,氧化物覆盖层逐渐消失。试从热力学观点解释这种现象。

14. 在 298 K,从以下给出的数据计算  $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\ominus}$  的值。



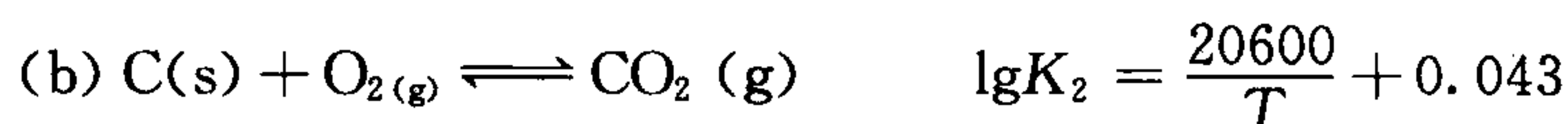
$$K_{\text{sp},\text{Mg(OH)}_2} = 5.5 \times 10^{-12}$$

15. 由以下数据通过计算,说明氯化钙只能取  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  形式而不取  $\text{CaCl}(\text{s})$ 。

	$\Delta_r H_m^{\ominus} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{Ca(s)} \longrightarrow \text{Ca(g)}$	+177
$\text{Ca(g)} \longrightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}$	+589
$\text{Ca}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{e}$	+1146
$\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl(g)}$	+242
$\text{Cl(g)} + \text{e} \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-354

对于  $\text{CaCl}_2$ :  $A_a = 5.00$ ,  $r_0 = 281 \text{ pm}$ ,  $n = 9$ ; 对于  $\text{CaCl}$ :  $A_a = 1.748$ ,  $r_0 = 314 \text{ pm}$ ,  $n = 9$ 。

16. 已知下列两个反应:



(1) 计算反应(c):  $\text{C(s)} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$  的  $\lg K_3$ 。

(2) 求反应(c)的标准焓与标准熵。

(3) 在一个  $22.4 \text{ dm}^3$  真空容器中,引入  $1 \text{ mol CO}_2$  与过量的固体石墨,问达到什么温度方可使等摩尔的  $\text{CO}_2$  与  $\text{CO}$  混合物达到平衡。(提示:建立温度的方程,用图解法求解)

17. 现有平衡  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

在  $27^\circ\text{C}$  时,向一个  $5.9 \text{ dm}^3$  的真空容器中置入  $18.4 \text{ g N}_2\text{O}_4$ ,平衡时的压力为  $1 \text{ atm}$ 。依然是同样量的  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,但要在  $110^\circ\text{C}$  维持平衡,达到平衡压力为  $1 \text{ atm}$  时的体积为  $12.14 \text{ dm}^3$ 。

(1) 求在 27 °C、110 °C 时  $N_2O_4$  分解的百分率。

(2) 求上述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

18. 设反应:  $CuBr_2(s) \rightleftharpoons CuBr(s) + \frac{1}{2}Br_2(g)$  在平衡时,  $Br_2$  的压力  $p$  为: 在  $T_1 = 450\text{ K}$  时,  $p_1 = 0.6798\text{ kPa}$ ; 在  $T_2 = 550\text{ K}$  时,  $p_2 = 67.98\text{ kPa}$ 。

(1) 试计算这个反应的标准热力学数据( $\Delta_r H_m^\ominus, \Delta U^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus$ )。

(2) 在 550 K 时, 向一个  $2.24\text{ dm}^3$  的真空容器中引入 0.2 mol  $CuBr_2$  固体, 试计算平衡状态各物质的量。当容器体积为多大时  $CuBr_2$  消失?

## 习题参考答案

一、1. (C); 2. (D); 3. (A) 4. (A); 5. (D); 6. (A); 7. (B); 8. (B); 9. (D);  
10. (B); 11. (A); 12. (A); 13. (A); 14. (A); 15. (D); 16. (D) 17. (B); 18. (B);  
19. (C); 20. (A)。

二、1. A. (1) 恒压、恒容, (2) 恒压, (3) 恒压; B. (1) 恒压、恒容, (2) 恒容, (3) 恒容。

$$2. S_{298}^\ominus = \int_0^T \frac{c_{p(\text{固})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T} + \int_T^{298} \frac{c_{p(\text{液})}}{T} dT。$$

3.  $-SdT + Vdp。$

4. B,  $Cu(en)_2^{2+}$ 。

5.

变 化	$\Delta H_m$	$\Delta S_m$	$\Delta G_m$
固化表面吸附气体	-	-	-
渗透(降温)	+	+	-
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	-	+	-
电解水	+	+	+
少量 $NaNO_3$ 溶于水(降温)	+	+	-
撒食盐使冰溶化	+	+	-

6.

	Q	w <sub>体积</sub>	w <sub>非体积</sub>	$\Delta U_m^\ominus$	$\Delta H_m^\ominus$	$\Delta S_m^\ominus$	$\Delta G_m^\ominus$
第一种过程	-10 kJ	0	0	-10 kJ	-10 kJ	-10 J·K <sup>-1</sup>	-7.02 kJ
第二种过程	-2.98 kJ	0	+7.02 kJ	-10 kJ	-10 kJ	-10 J·K <sup>-1</sup>	-7.02 kJ

7. CsF。 LiF, CsF。 MCl 与 MF 的晶格能之差。

8. 负, 歧化; CO。 CO, CO<sub>2</sub>。

- 三、1.  $Q=w=39.8 \text{ kJ}$ ;  $\Delta U=\Delta H=0$ 。
2.  $\Delta_r H_m^\ominus = -92.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta U = -87.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
3.  $-89.5 \text{ kJ}$ ; 3;  $-96.9 \text{ kJ}$ 。
4.  $-127.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
5.  $414.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
6. 0。
7.  $943.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
9.  $687.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
10. (1)  $80.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  
(2)  $-79.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
11. (1) 正反应不自发;  
(2) 正值,  $161.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  
(3)  $1013 \text{ K}(740 \text{ }^\circ\text{C})$ ;  
(4) 反应需要高温, 消耗能量多。
12. 通过数据作图可知, 解答略。
13. 写出相应反应式, 通过热力学函数说明。
14.  $-2.38 \text{ V}$ 。
15.  $\Delta_f H_{m,\text{CaCl}}^\ominus = -152.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   $\Delta_f H_{m,\text{CaCl}_2}^\ominus = -2935 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
故对  $2\text{CaCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{Ca}$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus = -2630.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
故  $\text{CaCl}$  歧化, 因此氯化钙必然是  $\text{CaCl}_2$ 。
16. (1)  $\lg K_3 = -\frac{8922}{T} + 9.119$ ;  
(2)  $\Delta_r H_m^\ominus = 167.2 \text{ kJ}$ ;  $\Delta_r S_m^\ominus = 174.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  
(3)  $T = 1023 \text{ K}$ 。
17. (1)  $19.8\%$ ;  $93.2\%$ 。  
(2)  $\Delta_r H_m^\ominus = 58.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
18. (1)  $47.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $46.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $84.49 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $22.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  
(2)  $0.134 \text{ mol}$ ;  $0.066 \text{ mol}$ ;  $0.033 \text{ mol}$ ;  $6.7 \text{ dm}^3$ 。



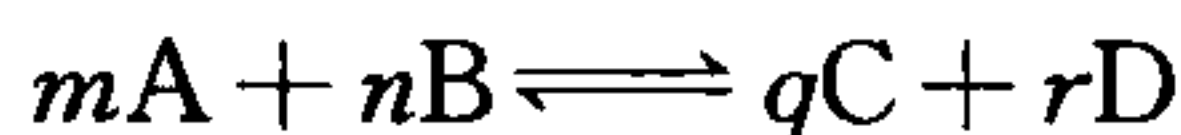
## 第3章 化学平衡原理和溶液中的平衡

### 3.1 化学平衡

化学平衡在化学领域内是一个涉及面很广且非常重要的问题,对实际生产也具有指导作用。许多化学反应属可逆反应,在一定条件下,当正、逆反应速度相等时,该反应达到平衡。在平衡状态,体系中各物质的浓度(或分压)维持恒值。实际上,化学平衡是一种动态平衡。

#### 1. 平衡常数

平衡常数是表明化学反应限度的一种特征常数。对可逆反应



达平衡时,存在如下关系式

$$\frac{[C]^q [D]^r}{[A]^m [B]^n} = K_c$$

在确定的温度下,比例常数  $K$  称为该反应的平衡常数。若各反应物及生成物以浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )表示,则  $K$  记作为  $K_c$ (如上式)(对非理想溶液,应以活度  $a$  表示)。若  $K$  记作  $K_p$ ,表示各物质以分压(以 kPa 或 atm 表示)表征的平衡常数。

$$\frac{p_C^q \cdot p_D^r}{p_A^m \cdot p_B^n} = K_p$$

反应物及生成物也可以用摩尔分数( $x_i$ )来表示,则  $K_x$  表示为

$$\frac{x_C^q \cdot x_D^r}{x_A^m \cdot x_B^n} = K_x$$

若各物质均符合理想气体定律,这三种不同形式的平衡关系表达式,互有区别又相互联系。其中

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x p^{\Delta n}$$

$$K_x = K_c \left( \frac{RT}{p} \right)^{\Delta n}$$

当  $\Delta n_{(g)} = 0$  时, 则有  $K_c = K_p = K_x$ 。其中  $K_c$  及  $K_p$  仅与温度有关, 与总压无关, 而  $K_x$  不仅与温度有关, 而且与总压有关。我们在书写平衡常数表达式时, 应注意以下几点:

(1) 任何一个平衡常数表达式必须和具体的化学反应式相对应。对于同一化学反应过程, 方程式书写形式不同, 其平衡常数表达式也不同。不同书写形式的平衡关系式, 虽然数值不同但实际含义相同。

(2) 在确定温度下, 平衡常数与浓度(或分压)的变化无关。平衡常数受到温度变化的影响, 在温度一定时,  $K$  为一常数。

(3) 纯液体及纯固体的浓度是不变的, 通常将它们归并于  $K_c$  或  $K_p$  之中。

(4) 平衡常数可以表述反应进行的限度。在确定的温度下, 根据平衡常数  $K$  的大小作出相应的判断。

(5) 平衡常数与转化率不同, 虽然两者互有联系, 可以互相换算, 但属于两种不同的概念。转化率可随反应物浓度的变化而改变, 但平衡常数仅是温度的函数。由反应物的转化率可求得平衡常数, 同样由平衡常数亦可计算反应物的转化率。

(6) 平衡常数  $K$  可由实验直接测定, 故称为经验平衡常数或实验平衡常数; 若平衡常数  $K$  由  $\Delta_r G_m^\ominus$  间接求得, 则称为标准(或热力学)平衡常数, 记作  $K^\ominus$ 。

(7) 在确定温度下, 一个化学反应体系若同时存在几种平衡状态, 或一种物质同时参与几种平衡, 则总反应的平衡常数  $K$  可由各分步平衡常数  $K_1, K_2, \dots, K_i, \dots$ , 求得。这种由多个分步平衡状态所决定的总体平衡状态, 称为多重平衡。在多重平衡体系中, 每个分步反应都必须处在平衡状态, 依此才可找出反应物(或生成物)之一的固定浓度(或分压)关系, 确立总体平衡关系。

## 2. 平衡常数与反应自由能变化的关系

对于可逆化学反应的化学等温式

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT \ln \frac{(p_C/p^\ominus)^q (p_D/p^\ominus)^r}{(p_A/p^\ominus)^m (p_B/p^\ominus)^n}$$

式中  $\Delta_r G_{m,T}$  代表任意状态的自由能变(亦称自由焓变),  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  代表标准状态自由能变(温度通常为 298 K, 压力为 1 atm 或 101.325 kPa),  $p_i/p^\ominus$  称为相对压力, 是无量纲的一个纯数。若  $p_i$  的单位为大气压,  $p^\ominus$  为标准状态的大气压(定为 1 atm), 因此  $p_i/p^\ominus$  的比值与某组分气体的分压在数值上相同。为此在平衡关系式的计算中, 可直接代入某组分气体的分压。在 SI 单位中, 分压(或压力)以 kPa 表示, 若  $p_i$  为 kPa (1 bar =  $1 \times 10^5$  Pa = 100 kPa), 则  $p_i/p^\ominus$  就等于  $p_i$  (相对压力), 在数值上等于以大气压作单位的  $p_i$ , 其物理意义是相对于标准状态的压力, 此时上式可改写为

$$\Delta_r G_{m,T} = \Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT \ln \frac{p_C^q \cdot p_D^r}{p_A^m \cdot p_B^n}$$

当反应在某一确定温度下达到平衡时,  $\Delta_r G_{m,T} = 0$

则  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$

若反应物及生成物的分压发生变化, 即处于非标准状态时, 则

$$\Delta_r G_{m,T} = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q$$

Q 称做起始反应商(简称反应商), 若各组分气体以分压表示(相对压力), 则 Q 可记做  $Q_p$ ; 若 Q 代表各组分浓度(相对浓度), 则可记做  $Q_c$ 。选定  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为标准状态的浓度  $c^\ominus$ , 则  $c/c^\ominus$  的比值与起始浓度  $c$  在数值上相等。从书写形式上看, 起始压力商(或起始浓度商)与平衡常数的书写形式完全相同, 但它所代表的含义是不相同的。

在此有几个问题需作进一步说明:

(1) 关于  $K_p^\ominus$  的量纲问题, 根据标准自由能变计算的  $K_p$  是没有单位的。故称为标准平衡常数, 记作为  $K_p^\ominus$ 。由实验测定的平衡常数  $K_p$  一般是有单位的, 只要把实测分压除以标准分压, 用相对平衡分压力表示, 经验平衡常数作为无量纲处理亦是合理的。经验平衡常数与标准平衡常数从来源及量纲看, 似有区别, 但其物理意义可用相对压力予以统一。

(2) 反应的标准自由能变( $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ ), 一方面可通过各反应物及生成物的标准生成自由能( $\Delta_f G_{m,T}^\ominus$ )来求得, 另一方面也可通过反应在任意温度条件下的吉布斯-亥姆霍兹方程, 即体系的焓变( $\Delta_r H_m^\ominus$ )及熵变( $\Delta_r S_m^\ominus$ )而求得。

(3) 在一般情况下, 标准自由能变( $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ )仅能作为化学反应进行限度的判据, 因为它和平衡常数一样, 不能作为反应方向的判据。除非  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  的绝对值相当大,  $\Delta_r G_{m,T}$  的正、负号主要由  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  项决定, 而反应商 Q 的变化及温度 T 的变化不足以影响  $\Delta_r G_{m,T}$  的正、负号, 此时, 用  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  估计反应自发进行的方向是可行的。而  $\Delta_r G_{m,T}$  则作为化学反应方向的判据, 因为 Q 在恒定温度下, 是人为任意指定的压力(或浓度)商, 其变化可能很大, 因而必将引起  $\Delta_r G_{m,T}$  的相应改变。现将上式改写

$$\Delta_r G_{m,T} = RT \ln \frac{Q}{K^\ominus}$$

若  $Q < K^\ominus$ , 则  $\Delta_r G_{m,T} < 0$  反应能正向自发进行。

$Q^\ominus > K^\ominus$  时,  $\Delta_r G_{m,T} > 0$  反应不能正向自发进行, 可以逆向自发进行。

$Q^\ominus = K^\ominus$  时,  $\Delta_r G_{m,T} = 0$  反应处于平衡状态。

在热力学条件下, 各组分的分压  $p_A = p_B = p_C = p_D = 1 \text{ bar}$ (或  $1 \text{ atm}$ ); 各组分的浓度



$[A]=[B]=[C]=[D]=1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时,  $Q_p=Q_c=1$ , 则  $\Delta_r G_{m,T}=\Delta_r G_{m,T}^\ominus$ 。很显然, 在一般情况下  $\Delta_r G_{m,T}$  与  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$  是不同的。

### 3. 化学平衡的移动

化学平衡是动态平衡, 因而是暂时的、相对的、有条件的。若反应的条件发生改变, 化学平衡必将被打破。

(1) 浓度对化学平衡的影响: 从化学等温式的判断, 化学平衡点主要决定于  $K^\ominus$  与  $Q$  的相对大小。浓度的变化可使平衡移动, 但不能改变平衡常数。所以化学平衡移动的方向由  $Q/K^\ominus$  的比值来判断。

(2) 压力对化学平衡的影响: 在一定温度下, 压力对固相及液相化学反应的平衡几乎没有影响, 对反应前后计量系数相等的气相反应亦无影响。所以压力对化学平衡的影响主要是对化学反应前后计量系数不相等的气相反应产生的。

① 减小体系压力, 有利于反应向气体分子数增大的方向进行。

② 增大体系压力, 有利于反应向气体分子数减小的方向进行。

(3) 温度对化学平衡的影响: 温度主要同时影响化学反应的正、逆反应的速率常数, 从而改变了平衡常数  $K^\ominus$  值。

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

此式称范特霍夫方程式。对于不同的反应, 化学平衡常数  $K^\ominus$  受温度的影响结果是不同的。

对于放热反应, 因  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ , 升高温度 ( $T_2 > T_1$ ), 则导致  $K_2^\ominus < K_1^\ominus$ , 即平衡常数随温度的升高而减小, 说明对正反应进行不利。

对于吸热反应, 该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 升高温度 ( $T_2 > T_1$ ), 则导致平衡常数  $K_2^\ominus > K_1^\ominus$ , 说明温度越高, 正反应进行越彻底。

对化学平衡移动可由勒·夏特原理来说明: 如果对一个平衡体系施加唯一的一个外力, 平衡将沿着减小此外力的方向移动。

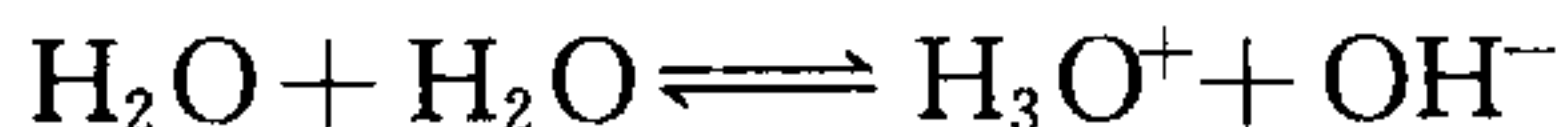
## 3.2 在溶液中的离子平衡

平衡概念对涉及离子反应, 特别是在水溶液中的离子反应是非常重要的。绝大多数的化学反应及化工生产是在水溶液中进行的, 而反应过程可能涉及多种平衡。

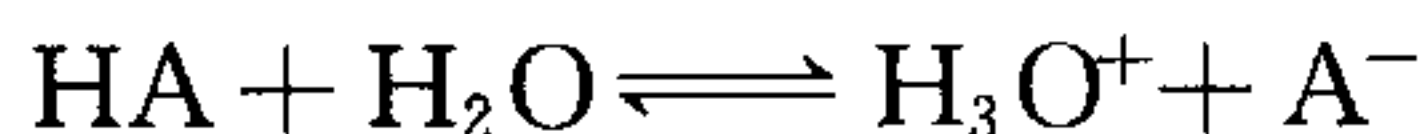


## 1. 弱酸(弱碱)的电离

水在化学反应中是最重要的溶剂。水本身发生微弱的自偶电离



在弱酸(弱碱)的水溶液中,一元酸(碱)所发生的电离可表示(以弱酸为例)为



其平衡关系式表示为

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a$$

$K_a$  称为弱酸的电离常数; $K_b$  称为弱碱的电离常数。

(1)  $K_a$  和  $K_b$  是一个比例常数,它们与浓度基本无关,在稀溶液中维持一常数。若溶液的浓度很大,则应考虑离子间的相互影响,以活度( $a$ )来代替。

(2)  $K_a$  和  $K_b$  的相对大小可衡量弱电解质的电离程度大小及弱酸(弱碱)的相对强弱。

(3)  $K_a$  和  $K_b$  可由实验测定,也可由热力学常数计算得到(见例题 4)。由热力学计算得到的  $K_a$  称为标准电离平衡常数,以  $K_a^\ominus$  表示。常简写为  $K_a$ 。

(4) 弱酸(弱碱)的电离亦可用电离度( $\alpha$ )来表示。一般来说,弱酸(弱碱)的浓度减小,则  $\alpha$  增大;酸、碱的浓度增大, $\alpha$  相应减小。电离度  $\alpha$  与  $K_a$ (或  $K_b$ )有如下的关系

$$K_a(K_b) = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

(5) 对于水溶液中弱酸(弱碱)的 pH(pOH)的计算,主要依据溶液的浓度( $c$ )及电离常数( $K$ )的相对大小来判断:若  $c/K > 500$ ,可近似求解;若  $c/K < 500$ ,则应精确求解。

(6) 多元弱酸(弱碱)在溶液中是分步电离的。对所有多元弱酸(弱碱)均存在  $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$  的关系。一般它们之间彼此相差  $10^4 \sim 10^5$  数量级。对多元弱酸(弱碱)的 pH(pOH)计算,主要取决于第一步的电离,同时也应综合考虑其他各步电离的影响。根据多重平衡的原理,找出各离子浓度的彼此依存关系,逐次进行求解(见例题 5)。

硫化氢的水溶液称为氢硫酸,是二元弱酸。由两步的分级电离关系式可写出下面一个总关系式

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{a_1} \cdot K_{a_2} = K'$$

或者 
$$[S^{2-}] = \frac{K' [H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

从这一关系式可看出,当  $H_2S$  为饱和溶液(约为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )时,  $[S^{2-}]$  与  $[H_3O^+]^2$  成反比。所以,控制溶液的酸度,即可得到确定数值的硫离子浓度。

(7) 弱酸(弱碱)的电离受“同离子效应”及“盐效应”的影响。同离子效应使电离度减小,盐效应使电离度增大。

## 2. 缓冲溶液

缓冲溶液具有抵抗少量外来酸、碱或一定限度的稀释,保持溶液 pH 基本不变的性能,称为缓冲作用。 $NH_3 \cdot H_2O \sim NH_4Cl$ 、 $HAc \sim NaAc$  组成的体系均称为缓冲体系。

(1) 需配制一定 pH 的缓冲溶液,首先取决于  $pK_a$  及  $pK_b$  的大小,其次才与  $c_{酸}/c_{盐}$  或  $c_{碱}/c_{盐}$  的浓度比有关。

(2) 缓冲溶液的缓冲能力是有限的,常称缓冲容量。其值为  $pK_a \pm 1$  ( $pK_b \pm 1$ )。当  $c_{酸}/c_{盐}$  ( $c_{碱}/c_{盐}$ ) = 1 时,缓冲容量最大。

## 3. 盐的水解

盐类的水解反应是盐类离子与  $H_2O$  作用,生成弱电解质的反应,它是中和反应的逆反应。所以水解反应是吸热反应。盐的水解反应也是一种离子平衡,可用平衡关系来处理。其平衡常数称为水解常数,用  $K_h$  来表示。

(1) 强碱弱酸盐的水解:在  $NaAc$  溶液中,  $Ac^-$  离子与  $H_2O$  作用,生成弱酸,所以溶液呈碱性。

(2) 强酸弱碱盐的水解:在  $NH_4Cl$  溶液中,  $NH_4^+$  离子与  $H_2O$  作用,生成弱碱,所以溶液呈酸性。

(3) 弱酸弱碱盐的水解:如  $NH_4Ac$ 、 $NH_4CN$  等,此时阳离子和阴离子同时水解,其溶液的酸、碱性由水解所生成的弱碱及弱酸的相对强弱来决定。

盐类水解的计算,首先应写出水解反应的平衡关系式,计算水解常数。若  $K_h < 10^{-5}$  时,则可近似求解;若  $K_h > 10^{-5}$  时,则应精确求解。

## 4. 酸碱理论

比较常用的酸碱理论有以下几种:

(1) 阿伦尼乌斯理论 他认为酸是一种在水溶液中能产生过剩  $H^+$  离子的物质;碱是一种能直接或间接地产生过剩  $OH^-$  离子的物质。该理论存在如下的局限

性:其一,把酸、碱仅限于水溶液体系,且只限于分子酸及分子碱;其二,忽视了酸、碱对立统一的规律。

(2) 酸、碱质子理论 其定义为:酸是一种向其他物质给出质子的任何物种;碱是结合质子的任何物种。简而言之,酸是质子的给予体,碱是质子的接受体。

质子酸、碱不仅包括分子酸、碱,同时还包含阳离子及阴离子酸和碱。另外质子酸和碱有共轭关系,称之为共轭酸碱对。



共轭酸碱对是彼此联系、相互共存的,失去一方,另一方就失去了存在的前提。酸越强,其共轭碱就越弱,反之也一样。另外,在某一反应中,分子或离子究竟显酸性还是显碱性,要以该反应而定。但共轭酸碱对的半反应是不能存在的,因为有质子的给予体,就必有质子的接受体,缺一不可。在酸、碱质子理论中,不存在盐的概念。盐的水解已被看做共轭酸或共轭碱的电离,所以水解常数  $K_h$  可以被  $K_a$  或  $K_b$  代替。

酸、碱质子理论不仅适用于水溶液体系,还适用于含质子的非水体系。质子酸碱理论可把许多平衡归结为酸碱反应,所以它有着更大的适用范围。

(3) 酸、碱溶剂理论 其定义为:凡是能电离出该溶剂特性阳离子的物质称为该溶剂的酸,凡是能电离出溶剂特性阴离子的物质称为该溶剂的碱。该定义把酸碱扩大到非质子溶剂体系中。例如  $\text{CsNO}_3$  是  $\text{N}_2\text{O}_4(l)$  中的碱,  $\text{NOCl}$  是  $\text{N}_2\text{O}_4(l)$  中的酸。

(4) 路易斯酸、碱理论(又称酸、碱电子理论) 其定义为:凡是接受电子对的物种称为酸;凡是给出电子对的物种称为碱。电子理论对酸、碱的定义立论于物种的基本组分——电子,以电子对的接受和给予来说明酸和碱的属性及酸、碱反应,摆脱了体系必须是氢离子或氢原子的限制,也不受溶剂的约束。所以酸、碱电子理论更为广泛,又称为广义酸碱理论。但由于它包罗万象而显得过于笼统,酸、碱特性不易掌握,到目前为止,相对强度没有统一的定量标度。

### 3.3 多相离子平衡

#### 1. 溶度积

难溶电解质与其饱和溶液中的水合离子之间的沉淀-溶解平衡属多相离子平衡。在一定温度下,沉淀的溶解与生成达平衡时,难溶电解质在其饱和溶液中各离子浓度幂次方的乘积为一常数——溶度积常数,以  $K_{sp}^\ominus$  表示,通常简写为  $K_{sp}$ 。溶



度积常数与其他平衡常数一样,受温度的影响,而与沉淀量及溶液中离子的浓度变化无关。溶度积常数可通过实验直接测量饱和溶液中离子浓度来计算,亦可通过热力学函数进行计算。

严格来讲,在难溶电解质饱和溶液中,应以离子活度幂次方的乘积才等于常数。但一般来说,难溶电解质的溶解度较小,即离子强度较小,可把离子的活度系数看做1。若离子浓度较大,离子间的相互影响不可忽略时,则应以活度代入。

## 2. 沉淀与溶解

按照平衡移动的原理及溶液中离子浓度与溶度积的关系,对于  $M_m N_n(s) \rightleftharpoons m M^{n+}(aq) + n N^{m-}(aq)$  而言,沉淀的生成和溶解有3种情况:

(1) 若  $[M^{n+}]^m [N^{m-}]^n = K_{sp}$ , 此时沉淀与溶解处于平衡状态,该溶液为饱和溶液。

(2) 若  $[M^{n+}]^m [N^{m-}]^n > K_{sp}$ , 表示沉淀的生成是反应的方向,即生成更多的沉淀,使体系重新达平衡状态。

(3) 若  $[M^{n+}]^m [N^{m-}]^n < K_{sp}$ , 表明溶液中各离子以任意浓度存在,沉淀可继续溶解直至建立新的平衡状态。

以上称做溶度积规则。影响沉淀生成与溶解的主要因素有:盐效应、同离子效应、配位效应及酸效应。在盐效应和同离子效应中,同离子效应是主要的。配位效应只有在超过量的沉淀剂存在下,或一种沉淀物与另一种溶剂作用,使沉淀物转化为一种新的化合物,而增大了溶解度使沉淀溶解。酸效应则是溶液的 pH 的减小(或增大)对沉淀溶解及生成的影响。对于难溶的一元弱酸盐,其溶解度( $s$ )与溶液的  $[H^+]$  及难溶盐的  $K_{sp}$  值之间有如下关系式

$$s = \sqrt{K_{sp} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)}$$

对于二元弱酸难溶盐的溶解度( $s$ )与溶液的  $[H^+]$  及难溶盐的  $K_{sp}$  值亦有类似的关系式存在

$$s = \sqrt{K_{sp} \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \right)}$$

若难溶盐是强酸盐,如  $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 $AgI$  和  $PbCl_2$ 、 $PbI_2$  等,在酸性介质中由于  $HCl$ 、 $HBr$  及  $HI$  在溶液中完全电离,若加入的不是浓酸且数量又不是很大,在这种情况下,难溶盐溶解度的大小与  $[H^+]$  基本无关,仅与  $K_{sp}$  的大小有关;若温度不变,  $K_{sp}$  越大,溶解度越大;  $K_{sp}$  越小,溶解度越小。但这种比较仅适用于相同类型的难溶盐,不同类型的难溶盐不能进行简单比较,只能通过计算来比较。



沉淀的溶解常用方法为:(1) 生成弱电解质,(2) 通过氧化还原反应,(3) 生成配合物等方法,使平衡发生移动,促使沉淀溶解。

这些方法有一个共同特点,降低溶液中组成该盐的阳离子或阴离子的浓度。

### 3. 两种沉淀间的平衡

(1) 分步沉淀和共沉淀 通过控制溶液的酸度或控制沉淀剂加入的量,使混合离子中  $K_{sp}$  值小的难溶盐先沉淀,  $K_{sp}$  值大的难溶盐后沉淀,而达到两种沉淀彼此分离的目的,称为分步沉淀。若加一种沉淀剂而使溶液中的几种不同离子同时产生沉淀,则称为共沉淀。共沉淀对于材料合成化学有着特殊的意义。

(2) 沉淀的转化 将一种沉淀物转化为另一种沉淀物。

## 3.4 配位平衡

### 1. 配位平衡的平衡常数

在水溶液中,配离子或某些中性配合物和溶剂水分子间的相互作用而发生离解,在一定条件下反应达平衡时,其离解程度可用各级相应的离解常数来表示。由于离解是逐步进行的,所以相应于每步离解平衡均存在一个平衡常数,称为逐级离解常数。将各级离解常数相乘,即得总离解常数。离解常数表示它在水溶液中不稳定程度的大小,所以常称为配离子的不稳定常数。同样配离子的生成常数则表示配离子稳定性大小的标志。根据配体浓度的不同,它也存在逐级生成常数。在配体过量的情况下,逐级生成最高配位数的配离子的过程中,其各级生成常数与最高配位数的配离子的总生成常数之间的关系为:  $K_{稳} = K_{稳_1} \times K_{稳_2} \cdots K_{稳_n}$ 。  $K_{稳}$  与  $K_{不稳}$  的关系为:  $K_{稳} = 1/K_{不稳}$ ,其各级生成常数与各级离解常数间(但并非同一级)亦存在互为倒数的关系。以  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  为例。

$$\begin{aligned} K_{稳_1} &= \frac{1}{K_{不稳_4}} & K_{稳_2} &= \frac{1}{K_{不稳_3}} \\ K_{稳_3} &= \frac{1}{K_{不稳_2}} & K_{稳_4} &= \frac{1}{K_{不稳_1}} \end{aligned}$$

严格来说,稳定常数与溶液中的离子强度有关,溶液中离子强度改变时,稳定常数的值也会改变。在一定温度下,用参加配位反应的各种物质的活度表示的稳定常数称为热力学稳定常数。稳定常数也可由实验测定。

除上述表示配离子稳定性大小的稳定常数外,还有一种叫做积累稳定常数,常

以  $\beta_n$  表示。积累稳定常数是以金属离子为起点的多级配离子稳定常数,它表示配离子在生成过程中各个不同阶段的稳定性,所以也称为阶段积累稳定常数。当金属离子形成最高配体数为  $n$  的配位离子时,则

$$\beta_n = K_{\text{稳}_1} \times K_{\text{稳}_2} \times K_{\text{稳}_3} \times \cdots \times K_{\text{稳}_n} = K_{\text{稳}}$$

由此可见,当配离子达到最高配体数( $n$ )时, $\beta_n$  才等于该配离子的稳定常数。另外,阶段积累稳定常数也不同于逐级稳定常数,逐级稳定常数是在前一级配离子形成的基础上而形成的,而积累稳定常数则是逐级稳定常数的乘积。

## 2. 配位平衡的移动

配位平衡和其他平衡一样,受外界条件变化的影响。

### (1) 酸、碱度对配位平衡的影响。

溶液中酸、碱度的变化均影响配离子的稳定性。这是由于许多配体是弱酸根离子。酸度的增大,促进其配体与  $\text{H}^+$  结合形成弱酸,而降低了配体的浓度,导致配离子的离解,这种由酸度的增大而引起配离子离解的现象常称为酸效应。

### (2) 沉淀对配合平衡的影响。

配离子稳定性的大小是相对的,在溶液中配离子总有部分离解。离解出来的金属离子若与结合力强的沉淀剂发生反应,就可以生成难溶盐的沉淀而促使配离子不断离解。例如: $\text{AgCl}$  可溶于氨水中,生成二氨合银(I)离子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。 $\text{KBr}$  溶液可使  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  转化为  $\text{AgBr}$  沉淀, $\text{AgBr}$  沉淀又可被  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液溶解,生成二(硫代硫酸根)合银离子(I)酸根  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 。 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  又可被  $\text{KI}$  溶液沉淀而生成  $\text{AgI}$ 。 $\text{AgI}$  再被  $\text{NaCN}$  溶液溶解,生成二氰合银(I)酸根离子  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 。最后  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  可被  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液沉淀,生成  $\text{Ag}_2\text{S}$  沉淀。在这一系列的变化过程中,始终存在着配体阴离子与沉淀剂阴离子争夺  $\text{Ag}^+$  的过程,何者取胜,主要决定于配离子的  $K_{\text{稳}}$  及难溶盐的  $K_{\text{sp}}$  的相对大小和配体与沉淀剂的浓度。

### (3) 配合物之间的转化和平衡。

配离子之间亦可发生转化,这种转化主要是金属离子争夺配体阴离子的过程。

### (4) 氧化还原反应对配位平衡的影响。

这一问题将在下面的氧化还原平衡中讨论。

## 3.5 电极电势和氧化还原平衡

由热力学可知,在标准状态下,  $\Delta_r G_{\text{m},T}^\ominus < 0$ , 表示反应体系可正向自发进行;

$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = 0$ , 表示反应体系达平衡态;  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus > 0$ , 正向反应不能发生, 逆向则自发。在电化学中, 电池反应发生过程中自由能的降低等于电池所做的电功, 在标准状态下,  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -nF\epsilon^\ominus$ 。为此以  $\epsilon^\ominus$  判断氧化-还原反应的方向, 决定平衡移动的方向。

$\epsilon^\ominus > 0$ ; 反应可正向自发进行;

$\epsilon^\ominus = 0$ ; 反应体系达平衡;

$\epsilon^\ominus < 0$ ; 正向反应不能自发进行。

在非标准状态, 则以  $\epsilon$  代替  $\epsilon^\ominus$  作为判别的标准。但  $|\epsilon^\ominus| > 0.2 \text{ V}$  时, 通常可以直接用  $\epsilon^\ominus$  代替  $\epsilon$  来讨论反应的方向。

标准电极电势是指各参与电极反应的物质都处在标准状态时的电极电势。其数值是相对于标准氢电极  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0$  而言的。影响标准电极电势的因素如下。

### 1. 酸度对电极电势的影响

酸度的改变可以使电极电势发生改变。对于某些不受酸、碱度影响的电极反应, 只要不引起很大的体积效应, 其  $\varphi^\ominus$  不发生变化。如  $\text{Fe}^{3+} + e \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{I}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{I}^-$  均与酸、碱度无关, 其电势的大小仅取决于氧化型、还原型离子本身的浓度。但也有许多反应直接与溶液中的酸、碱度有关, 如电极反应:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ , 由于  $\text{H}^+$  直接参与反应, 酸度的变化必然会影响到  $\varphi^\ominus$  的改变(在这种情况下, 由于  $[\text{H}^+]$  处在非标准状态, 所以  $\varphi^\ominus$  应由  $\varphi$  来代替)。酸度改变后, 不仅对氧化或还原能力有所影响, 有时酸度还能影响氧化还原的产物。绝大多数化学反应是在水溶液中进行的, 作为溶剂水, 由于 pH 的改变, 其  $\varphi$  值可发生很大的变化(假定  $p_{\text{O}_2}$ 、 $p_{\text{H}_2}$  均处于标准状态)。不管  $\text{H}_2\text{O}$  作为氧化剂还是作为还原剂, 其电势与 pH 有如下的关系式存在

$$\varphi = \varphi^\ominus - 0.0592\text{pH}$$

从这一关系说明,  $\varphi$  直接与 pH 有关。

### 2. 浓度对电极电势的影响

浓度的变化可以改变化学平衡的状态, 使平衡发生移动。同样浓度的变化亦可使  $\varphi^\ominus$  发生变化, 从而也改变了平衡状态, 使平衡发生移动。在电化学中浓度的变化涉及两种不同的物种, 其一是氧化态物种, 其二是还原态物种, 或者是氧化态、还原态物种同时变化。根据能斯特方程

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$



[氧化型]及[还原型]均处在标准状态时(其浓度等于  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 气体的压力为 1bar), 这时  $\varphi = \varphi^\ominus$ ; 当[氧化型] < [还原型]时, 其对数项为一负值, 此时  $\varphi < \varphi^\ominus$ 。当[氧化型] > [还原型]时,  $\varphi > \varphi^\ominus$ 。影响[氧化型]及[还原型]浓度的具体方法还有:

(1) 加入沉淀剂, 使某一种离子的浓度减小。

(2) 加入配体试剂, 它可使氧化型或还原型物种生成配离子, 减小自由离子浓度, 从而改变了  $\varphi^\ominus$ , 使平衡发生移动, 甚至可以改变反应的方向。

## 例 题

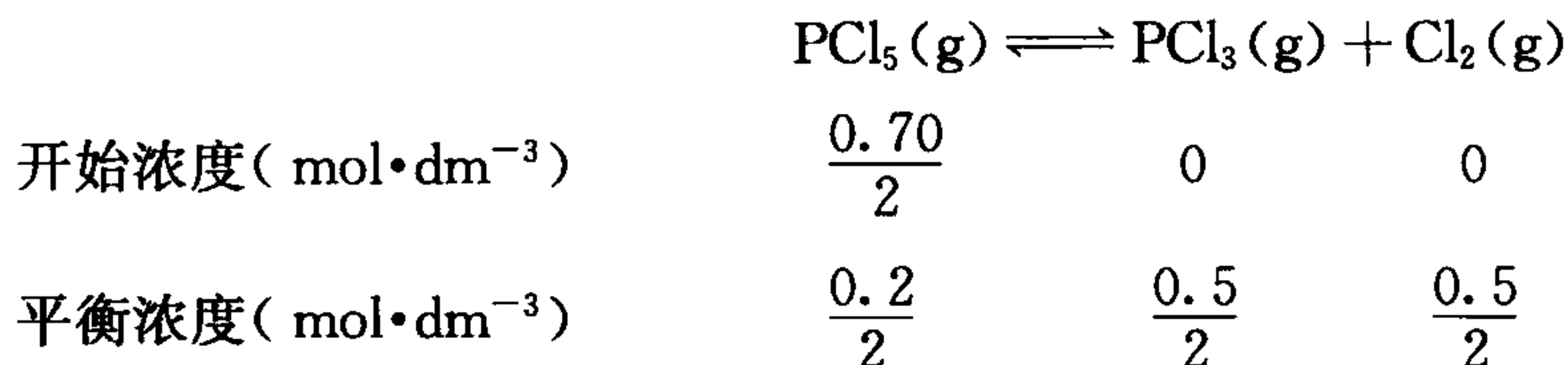
**【例 1】** 在  $250^\circ\text{C}$  时, 将  $0.70 \text{ mol}$  的  $\text{PCl}_5$  置于  $2.0 \text{ dm}^3$  的密闭容器内使其达平衡, 经测定  $\text{PCl}_5$  的物质的量为  $0.20 \text{ mol}$ 。

(1) 求该反应在  $250^\circ\text{C}$  达平衡时的  $K_c$ 、 $K_p$  及  $\text{PCl}_5$  的百分转化率。

(2) 在温度不变的条件下, 在上述平衡体系中再加入  $0.20 \text{ mol}$  的  $\text{PCl}_5$ , 使其重新达平衡, 求各物质的平衡浓度及  $\text{PCl}_5$  的百分转化率。

(3) 在温度不变的条件下, 在(1)的平衡体系中加入  $0.10 \text{ mol}$  的  $\text{Cl}_2$ , 使反应重新达平衡, 求各物质的平衡浓度及  $\text{PCl}_5$  的百分转化率。

**解答** (1)  $\text{PCl}_5$  可按下式分解



根据平衡关系式, 得

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

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (\Delta n = 1)$$

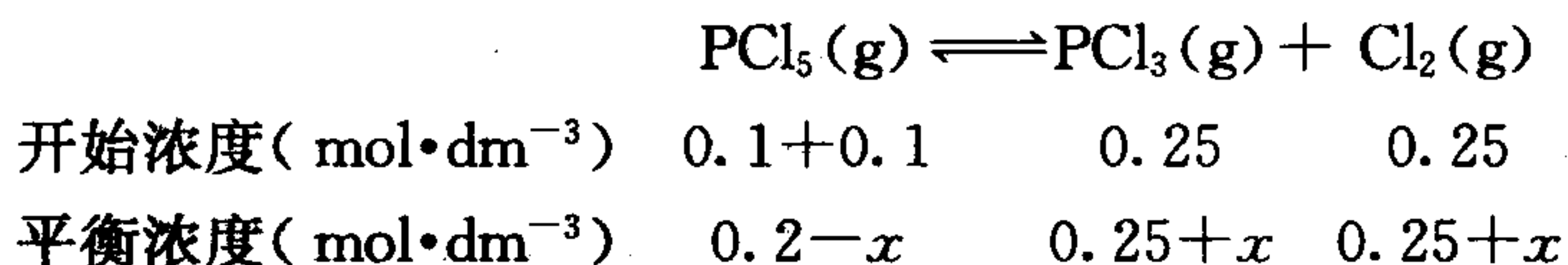
$$= 0.625 [0.08206 \times (250 + 273)] = 26.8$$

$\text{PCl}_5$  转化率为

$$\alpha_1 = \frac{0.35 - 0.1}{0.35} \times 100\% = 71.4\%$$

(2) 温度不变,  $K_c$  维持不变,  $\text{PCl}_5$  增大  $0.2 \text{ mol}$ , 即每升增加  $0.1 \text{ mol}$ , 所以  $\text{PCl}_5$  的浓度变为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$





根据平衡关系式

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0.25+x)(0.25+x)}{(0.2-x)} = 0.625$$

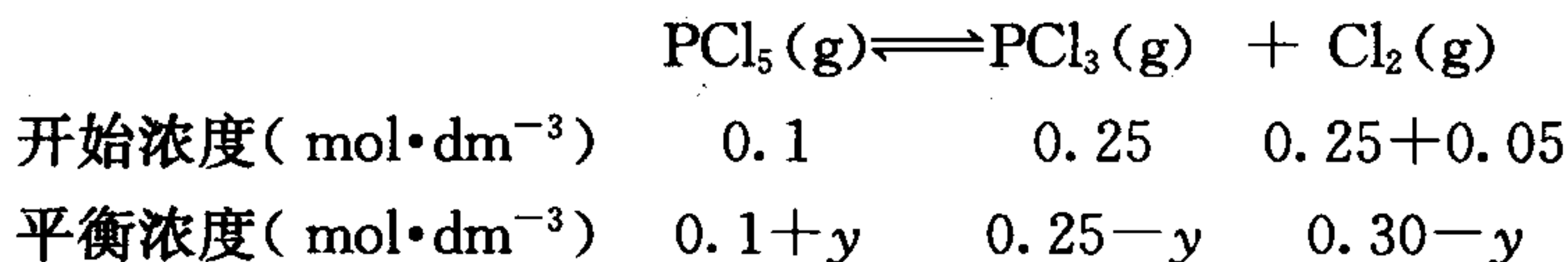
解得  $x = 0.053 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

所以  $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0.25 + 0.053 \approx 0.30 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

$$[\text{PCl}_5] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

转化率  $\alpha_2 = \frac{0.30}{0.45} \times 100\% = 66.67\%$

(3) 在(1)的平衡体系中增加 Cl<sub>2</sub> 0.1 mol, 相当于使得 Cl<sub>2</sub> 的浓度增大了 0.05 mol·dm<sup>-3</sup>, 依据平衡



$$K_c = \frac{(0.25-y)(0.30-y)}{(0.1+y)} = 0.625$$

解得  $y = 0.011 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

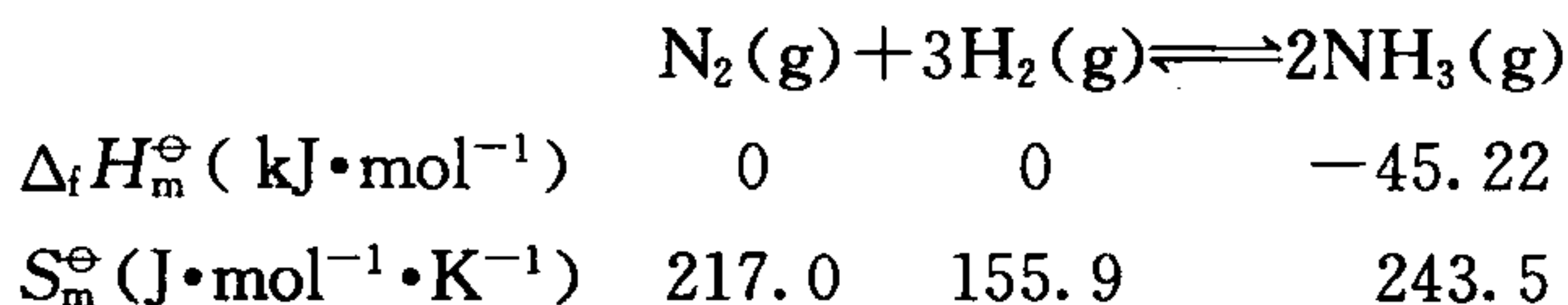
所以  $[\text{PCl}_3] = 0.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{Cl}_2] = 0.29 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{PCl}_5] = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

转化率  $\alpha_3 = \frac{0.24}{0.35} \times 100\% = 68.6\%$

**【例 2】** 已知在 427 °C 时反应



若反应在该温度条件下达平衡时,  $[\text{N}_2] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}_2] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则 NH<sub>3</sub> 的浓度为若干?

**解答** 对于反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ , 有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,T}^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= 2 \times (-45.22) - 700 \times (-197.7 \times 10^{-3}) \end{aligned}$$

$$= 48 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

又因为

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$$

$$48 = -(8.314 \times 10^{-3} \times 700) \ln K_p^\ominus$$

$$\therefore K_p^\ominus = 2.64 \times 10^{-4}$$

$$\text{又 } \therefore K_p^\ominus = K_c^\ominus (RT)^{\Delta n} \quad \text{且 } \Delta n = -2$$

$$\begin{aligned} \therefore K_c^\ominus &= K_p^\ominus (RT)^{-\Delta n} \\ &= 2.64 \times 10^{-4} \times (0.08206 \times 700)^2 = 0.87 \end{aligned}$$

$$\text{平衡时} \quad [\text{N}_2] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{H}_2] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

根据平衡关系式

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{(3.0)^3 \times 1.0} = 0.87$$

$$\therefore [\text{NH}_3] = \sqrt{0.87 \times (3.0)^3 \times 1.0} = 4.85 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

**【例 3】** 在 1 atm、300 K 时, 测得  $\text{NO}_2$  与  $\text{N}_2\text{O}_4$  混合物的密度为  $3.12 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

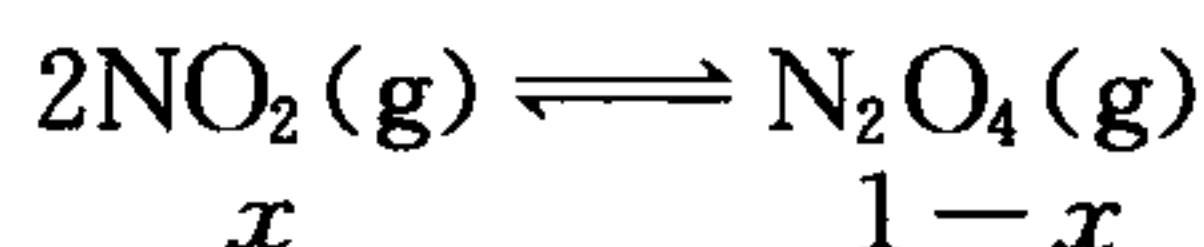
(1) 求 300 K 时,  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的  $K_p$  及  $K_c$ 。

(2) 已知 384 K 时,  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的  $K_p = 3.9 \times 10^{-2}$ , 求反应的  $\Delta_r H_m$ 。

**解答** (1) 根据题意,  $\text{NO}_2$  及  $\text{N}_2\text{O}_4$  混合物的平均分子量应为

$$\bar{M} = \rho \cdot \frac{RT}{p} = 3.12 \times \frac{0.08206 \times 300}{1} = 76.8$$

设平衡时  $\text{NO}_2$  的摩尔分数为  $x$



由物料平衡知

$$x \cdot 46 + 92(1-x) = 76.8 \times 1$$

$$x = 0.33$$

$$1-x = 1-0.33 = 0.67$$

$$\therefore K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{0.67 \times 1}{(0.33 \times 1)^2} = 6.15$$

$$K_c = K_p \cdot (RT) = 6.15 \times (0.08206 \times 300) = 151.29$$

(2) 根据

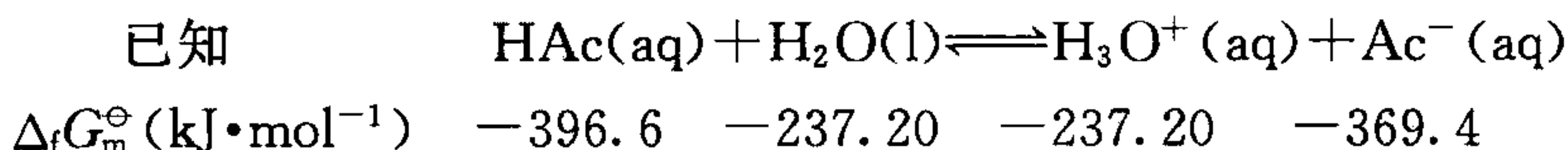
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

$$\Delta_r H_m = R \left( \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}$$

$$= 8.314 \times 10^{-3} \left( \frac{384 \times 300}{384 - 300} \right) \ln \frac{3.9 \times 10^{-2}}{6.15} = -57.67 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

即反应的  $\Delta_r H_m$  为  $-57.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**【例 4】** 计算 HAc 的电离常数。



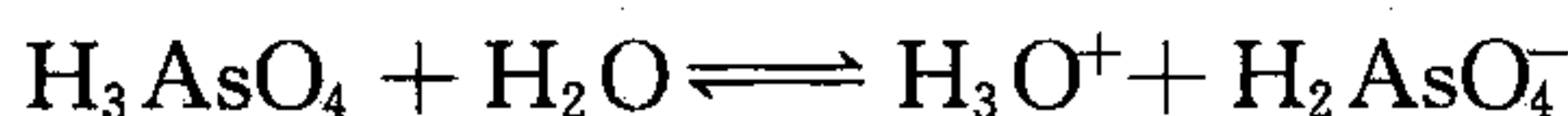
解答  $\Delta_r G_m^\ominus = 27.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln K_a^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{27.2}{8.314 \times 10^{-3} \times 298.15} = -10.973$$

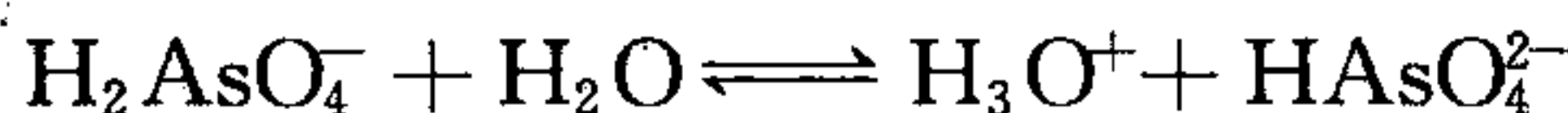
$$\therefore K_a = 1.72 \times 10^{-5}$$

**【例 5】** 试计算  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  溶液中的  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 、 $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$ 、 $[\text{HAsO}_4^{2-}]$  和  $[\text{AsO}_4^{3-}]$  等物种浓度和溶液的 pH。(已知:  $K_{a_1} = 5.62 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a_2} = 1.70 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a_3} = 2.95 \times 10^{-12}$ )

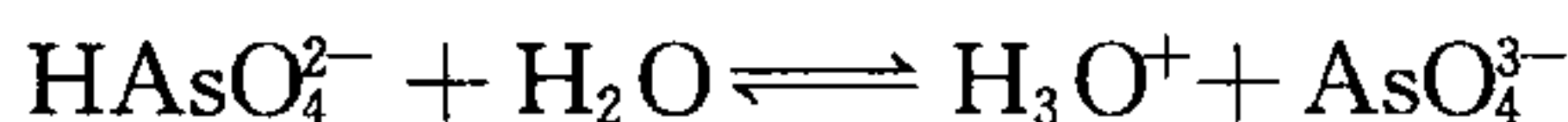
解答 (1) 写出平衡关系式



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 5.62 \times 10^{-3}$$



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = 1.70 \times 10^{-7}$$



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = 2.95 \times 10^{-12}$$

由于  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  第一步电离的  $K_{a_1} = 5.62 \times 10^{-3}$ , 即  $c/K_a < 500$ , 为此必须精确求解

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= -\frac{K_{a_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + K_{a_1} [\text{H}_3\text{AsO}_4]} \\ &= -\frac{5.62 \times 10^{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(5.62 \times 10^{-3})^2}{4} + 5.62 \times 10^{-3} \times 0.1} \\ &= 2.1 \times 10^{-2} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = -\lg(2.1 \times 10^{-2}) = 1.68$$

(2) 将  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  代入第二个平衡关系式中, 第二步电离的平衡常数较小 ( $c/K_a > 500$ ), 同时又由于第一步电离所产生的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  对第二步电离产生重要影响, 为此第二步电离的计算式中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , 可直接代入第一步电离所产生的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,

不会产生很大的偏差。

$$\text{即} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 2.1 \times 10^{-2}$$

$$\therefore \quad [\text{HAsO}_4^{2-}] = K_{a_2} = 1.70 \times 10^{-7}$$

(3) 求 $[\text{AsO}_4^{3-}]$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = 2.95 \times 10^{-12}$$

$$\frac{[2.1 \times 10^{-2}][\text{AsO}_4^{3-}]}{[1.70 \times 10^{-7}]} = 2.95 \times 10^{-12}$$

$$\therefore [\text{AsO}_4^{3-}] = \frac{2.95 \times 10^{-12} \times 1.70 \times 10^{-7}}{2.1 \times 10^{-2}} = 2.4 \times 10^{-17}$$

因此  $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 7.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$       $\text{pH} = 1.68$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{HAsO}_4^{2-}] = 1.70 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = 2.4 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**【例 6】** 配制  $500 \text{ cm}^3$ ,  $\text{pH}=9.00$ , 且含  $[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的缓冲溶液, 需多少  $\text{cm}^3$  的比重为  $0.904 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  含  $\text{NH}_3 26\%$  的浓氨水和多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?

**解答** 已知  $\text{pH}=9$  即  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。根据平衡式

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] &= \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{1.8 \times 10^{-5}} = \frac{1 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5}} \\ &= 0.56 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \end{aligned}$$

现在所给为浓  $\text{NH}_3$  水, 需计算浓  $\text{NH}_3$  水的物质的量浓度

$$\frac{0.904 \times 0.26 \times 1000}{17} = 13.8 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

配制成  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0.56 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  所需浓氨水体积  $V$  为

$$13.8 V = 0.56 \times 500$$

$$V = 20.29 \text{ (cm}^3)$$

在  $500 \text{ cm}^3$ , 含  $[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  中所需  $\text{NH}_4\text{Cl}$  克数为

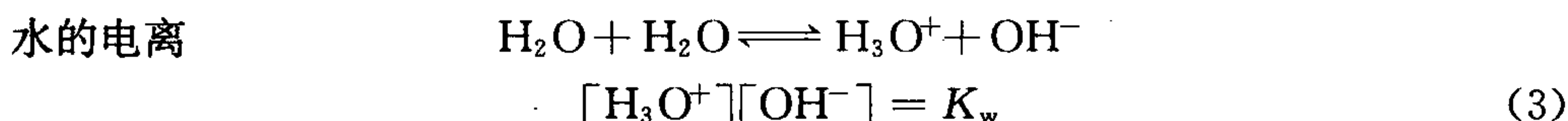
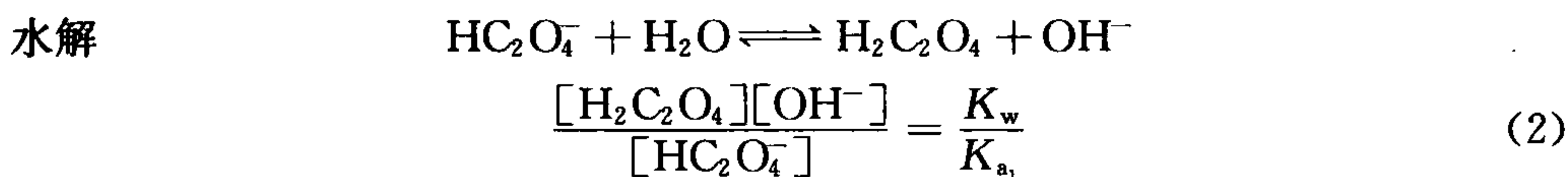
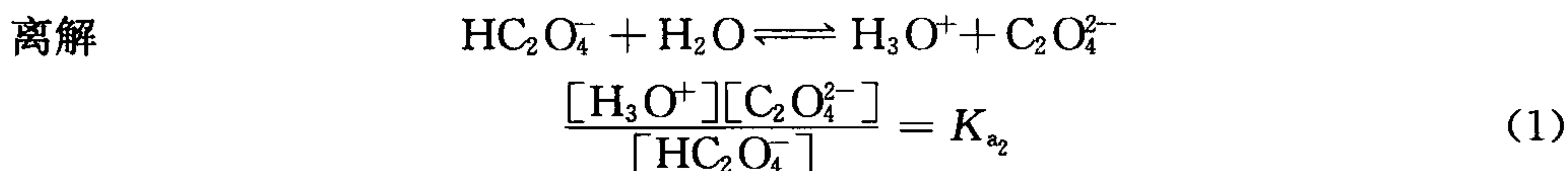
$$53.5/2 = 26.75 \text{ (g)}$$

即取浓氨水  $20.29 \text{ cm}^3$ , 加  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $26.75 \text{ g}$ , 加水至  $500 \text{ cm}^3$  即可。

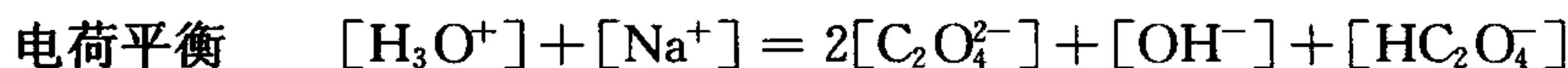
**【例 7】** 试计算  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液的  $\text{pH}$ 。从计算结果来看, 溶液呈酸性还是呈碱性(已知  $K_{a_1} = 5.9 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a_2} = 6.4 \times 10^{-5}$ )



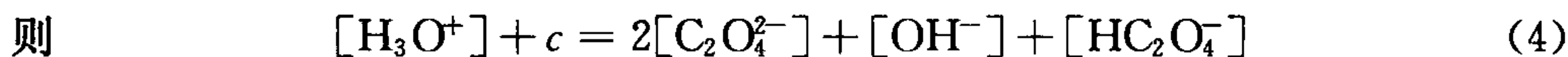
解答  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  为酸式盐,在溶液中既可离解,又可发生水解,其平衡式为



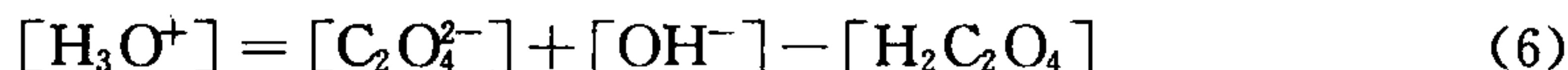
依据物料平衡及电荷平衡有如下关系式存在:



若  $[\text{Na}^+]$  等于原始  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  的浓度,记为  $c$



将(5)式代入(4)式,得



将(1)、(2)、(3)式分别代入(6)式,整理得

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}[\text{HC}_2\text{O}_4^-] + K_w)}{K_{a_1} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}}$$

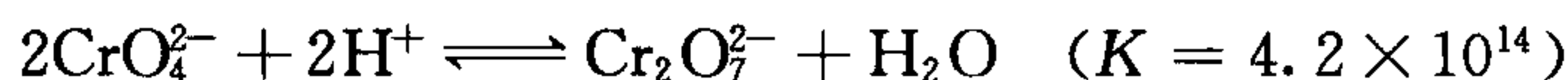
将具体数据代入求解得

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.55 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 2.81$$

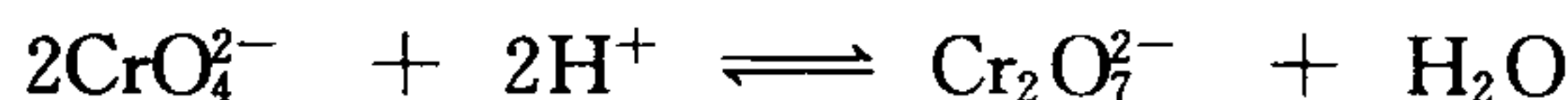
说明溶液呈酸性。

【例 8】已知  $\text{CrO}_4^{2-}$  在水溶液中存在下述平衡



为了使  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液中  $\text{CrO}_4^{2-}$  浓度为  $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,问平衡时溶液中的  $\text{H}^+$  浓度应为若干  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ? 为了保持这个  $\text{H}^+$  浓度,当溶液中的  $\text{HAc}$  浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\text{NaAc}$  的浓度应为若干  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ?

解答 依据平衡关系式,计算平衡时各离子浓度。



开始时 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )      1

平衡时 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  $2.4 \times 10^{-5}$        $x$        $\frac{1}{2}(1 - 2.4 \times 10^{-5})$

(实际上首先要消耗近乎  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  同体积  $\text{H}^+$  离子)

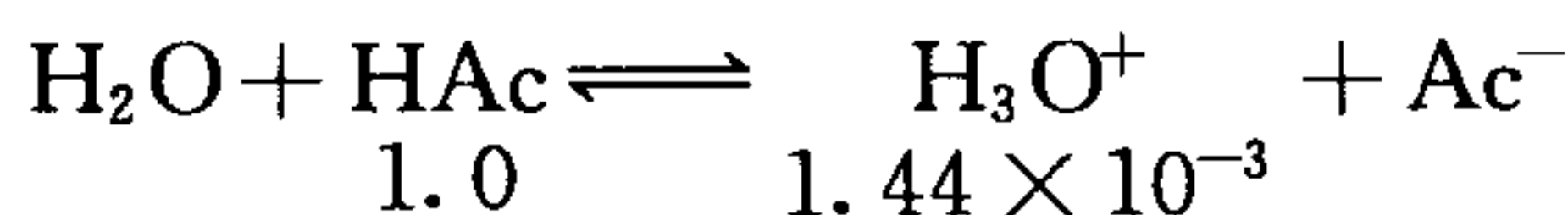
将各离子浓度代入平衡关系式

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2} = K = 4.2 \times 10^{14}$$

$$\frac{\frac{1}{2}(1 - 2.4 \times 10^{-5})}{[2.4 \times 10^{-5}]^2 [x]^2} = 4.2 \times 10^{14}$$

解得  $x = [\text{H}^+] = 1.44 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

再计算 NaAc 的浓度

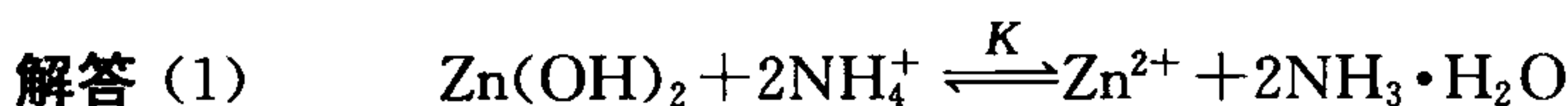


$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Ac}^-] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 1.0}{1.44 \times 10^{-3}} = 1.25 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

答: NaAc 的浓度应为  $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

**【例 9】** 计算在(1)  $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和(2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的溶解度。



开始时 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  $0.0010$

平衡时 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  $0.001 - 2x, \quad x \quad 2x$

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{1} \times \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2 [\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{b}}^2} = \frac{1.2 \times 10^{-17}}{(1.8 \times 10^{-5})^2}$$

$$= 3.7 \times 10^{-8}$$

$$\frac{x \cdot (2x)^2}{(0.0010 - 2x)^2} = 3.7 \times 10^{-8}$$

因为平衡常数很小, 可近似求解, 即  $0.0010 - 2x \approx 0.0010$

$$4x^3 = 3.7 \times 10^{-8} \times (0.001)^2$$

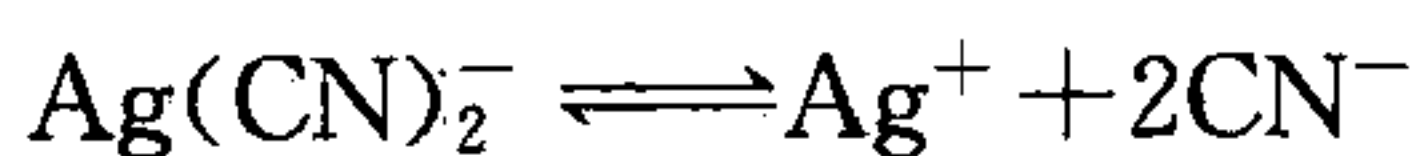
$$x = 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) 在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中, 同样解得  $x = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

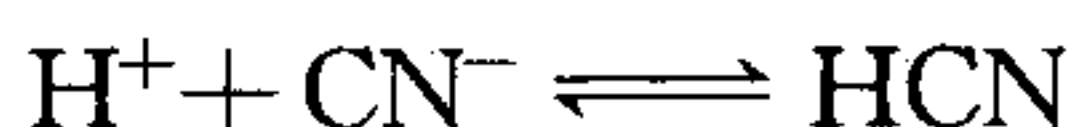
答: 在  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  的溶液中  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶解度为  $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  的溶液中  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的溶解度为  $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

**【例 10】** 试推求浓度为  $c$  的  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  溶液中,  $\text{Ag}^+$  离子浓度与溶液 pH 的关系式, 并讨论相关问题。

解答



$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = K_{\text{不穩}} \quad (1)$$



$$\frac{[\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]} = \frac{1}{K_a} \quad (2)$$

依据物料平衡

$$\text{Ag}^+ : \text{CN}^- (\text{未水解}) = 1 : 2$$

考虑  $\text{CN}^-$  离子水解

$$2[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$$

$$[\text{HCN}] = 2[\text{Ag}^+] - [\text{CN}^-] \quad (3)$$

将(3)代入(2)得

$$\frac{2[\text{Ag}^+] - [\text{CN}^-]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]} = \frac{1}{K_a}$$

整理此式,得

$$[\text{CN}^-] = \frac{2[\text{Ag}^+]K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (4)$$

将(4)代入(1)得

$$\frac{[\text{Ag}^+] \left( \frac{2[\text{Ag}^+]K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \right)^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = K_{\text{不穩}}$$

若令  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = c$ , 整理上式即得

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{不穩}} \cdot c}{4} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^2}$$

由于  $K_{\text{不穩}} = \frac{1}{K_{\text{穩}}}$  代入上式得

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{c}{4K_{\text{穩}}} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^2}$$

此关系式仅适用于配体数为 2 的配离子。从这一关系式说明:

(1)  $[\text{H}^+]$  及  $K_a$  一定时, 溶液中的  $[\text{Ag}^+]$  与  $\sqrt[3]{K_{\text{穩}}}$  成反比关系, 即  $K_{\text{穩}}$  越大, 配离子的离解度越小,  $K_{\text{穩}}$  越小, 配离子的离解度越大。

(2)  $K_{\text{穩}}$  及  $K_a$  一定时,  $[\text{H}^+]^{2/3}$  与配离子的离解关系呈正比变化, 即  $[\text{H}^+]$  离子浓度越大, 配离子的离解度越大。

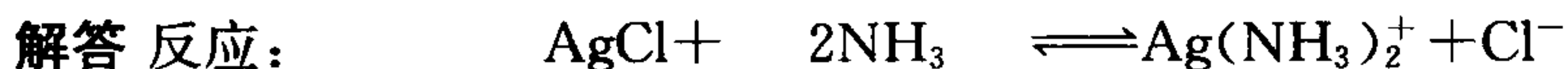
(3)  $K_{\text{穩}}$  确定,  $[\text{H}^+]$  浓度一定时, 酸的  $K_a$  与配离子的离解度成反比,  $K_a$  越大, 即酸越强, 配离子的离解度越小,  $K_a$  越小即酸越弱, 配离子的离解度越大。

碱度增大, 从弱酸离解度增大的作用来看, 配体浓度增大, 对配离子的形成是有利的, 但并非碱度越高越好, 过高的碱度会造成过渡金属离子(特别是高价金属

离子)生成氢氧化物沉淀,反而使配离子遭到破坏。

**【例 11】**将  $\text{AgCl}$  溶于  $1 \text{ dm}^3$  氨水中,若生成  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , 试计算氨水的最初浓度。用  $\text{AgBr}$  及  $\text{AgI}$  代替  $\text{AgCl}$ , 其结果将如何?

已知:  $K_{\text{稳}, \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1.1 \times 10^7$ ,  $K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.77 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}, \text{AgBr}} = 5.35 \times 10^{-13}$ ,  $K_{\text{sp}, \text{AgI}} = 8.51 \times 10^{-17}$



开始浓度:  $c \qquad 0 \qquad 0$

平衡浓度:  $c - (0.1 \times 2) \qquad 0.1 \qquad 0.1$

根据平衡关系式  $\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_c$

分子及分母同乘  $[\text{Ag}^+]$ , 则

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]} = K_{\text{稳}} \cdot K_{\text{sp}}$$

$$\therefore \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{\text{稳}} \cdot K_{\text{sp}}$$

代入具体数据  $\frac{0.1 \times 0.1}{(c - 0.2)^2} = K_{\text{稳}} \cdot K_{\text{sp}}$

将上式整理得

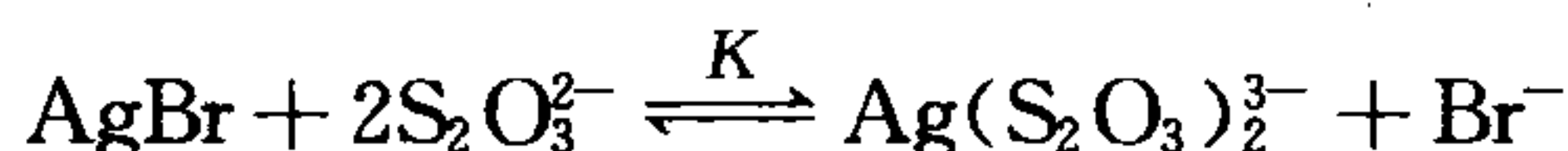
$$c = \sqrt{\frac{0.01}{K_{\text{稳}} \cdot K_{\text{sp}}}} + 0.2$$

由式可见,  $K_{\text{sp}}$  越小, 需  $\text{NH}_3$  的浓度 ( $c$ ) 越大, 具体计算如下表:

$\text{X}^- (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$K_{\text{sp}}$	$1.77 \times 10^{-10}$	$5.35 \times 10^{-13}$	$8.51 \times 10^{-17}$
$[\text{NH}_3] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2.5	41.4	3268.6

从上表可见, 在  $1 \text{ dm}^3$  溶液中溶解  $0.1 \text{ mol AgCl}$  需  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的氨水, 而溶解  $\text{AgBr}$  则需  $41.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的氨水, 浓氨水 (约  $15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 已不可能,  $\text{AgI}$  则更不能溶于氨水中了。

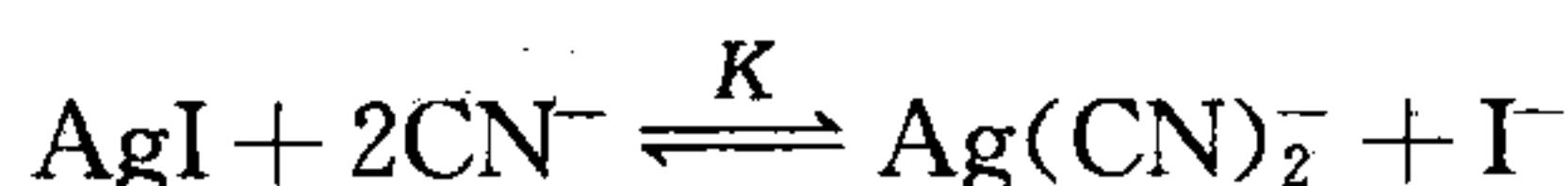
若以  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  代替氨水,  $\text{AgBr}$  是否溶解。



$$K = K_{\text{稳}} \times K_{\text{sp}} = 2.9 \times 10^{13} \times 5.35 \times 10^{-13} = 15.5$$

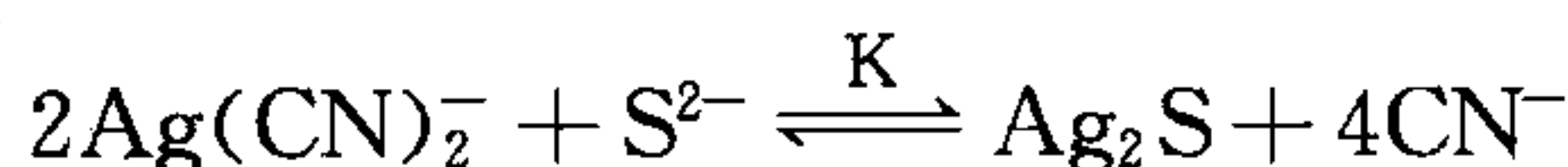
说明反应向正向进行的趋势较大, 所以  $\text{AgBr}$  可溶解在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  中。  $\text{AgI}$  只能溶解在  $\text{NaCN}$  中。





$$K = K_{\text{稳}} \times K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{21} \times 8.51 \times 10^{-17} = 1.1 \times 10^5$$

但  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  却阻止不了  $\text{Ag}_2\text{S}$  的沉淀生成

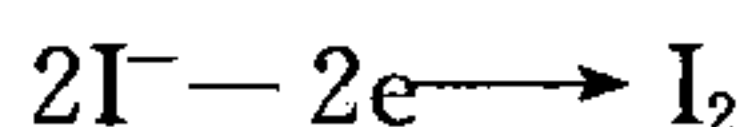
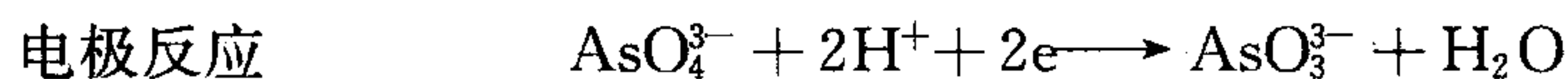
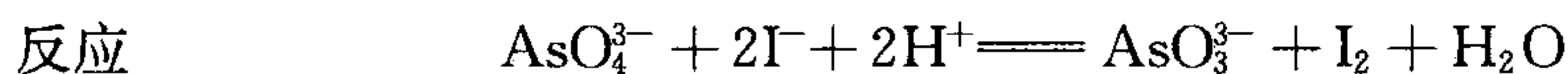


该反应的 
$$K = \frac{1}{K_{\text{稳}}^2 \times K_{\text{sp}}} = \frac{1}{(1.2 \times 10^{21})^2 \times 2 \times 10^{-49}} = 3 \times 10^6$$

说明反应正向进行的趋势很大。

**【例 12】** 在  $\text{pH}=0$  的酸性介质中,  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{AsO}_4^{3-}$  溶液, 是否可以将  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ ? 若  $\text{pH}=7$ , 情况又如何? 试通过计算加以说明。

**解答**  $\text{pH}=0$   $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



为了简便, 我们假定溶液中  $[\text{AsO}_4^{3-}] = [\text{AsO}_3^{3-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 即除了考虑  $\text{pH}$  的因素外, 其他物种浓度都视为标准态。当  $\text{pH}=0$  时, 所有离子均处于标准状态下, 为此,  $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^\ominus = +0.581 \text{ V}$ , 而对于  $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2$  的电极反应, 由于  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}$  与  $\text{pH}$  的变化无关, 所以,  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = +0.54 \text{ V}$ , 即  $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^\ominus > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$  说明  $\text{AsO}_4^{3-}$  可以将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ , 反应可正向进行。

若维持其他离子浓度不变,  $\text{pH}$  由 0 变为 7, 即  $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 此时必然引起  $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^\ominus$  变化, 由能斯特方程求得

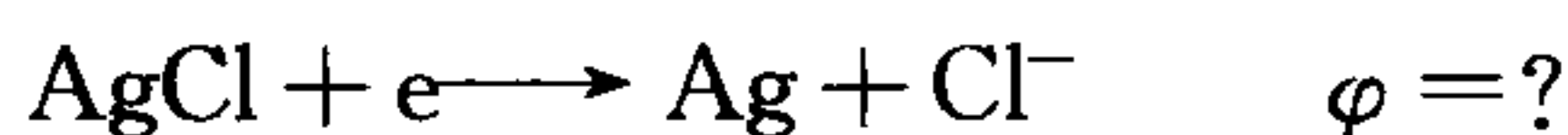
$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} \\ &= 0.581 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^2 \\ &= 0.581 + \frac{0.0592}{2} \lg [10^{-7}]^2 = 0.167 \text{ (V)} \end{aligned}$$

$\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0.167 \text{ V} < \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.54 \text{ V}$ , 所以在  $\text{pH}=7$  时,  $\text{I}_2$  可将  $\text{AsO}_3^{3-}$  氧化为  $\text{AsO}_4^{3-}$  而本身被还原为  $\text{I}^-$ , 使整个反应的方向发生逆转, 从而改变了平衡状态。

**【例 13】** 在  $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 其标准电极电势  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.7996 \text{ V}$ 。当向该银盐溶液中加入稍过量的  $\text{KCl}$  (忽略体积的变化) 时, 其电极电势将如何改变。简要说明之。

**解答** 由于在  $\text{Ag}^+$  盐溶液中加入稍过量的  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Cl}^-$  结合生成难溶的

AgCl 沉淀,使  $\text{Ag}^+$  浓度大大减小,这时  $\text{Ag}^+$  浓度通过难溶盐的  $K_{\text{sp}}$  来计算,最后求得  $\varphi$  值。实际在这一具体计算过程中包含了两个电极反应,即



若  $[\text{Cl}^-] \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  则

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{1} = 1.77 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$$

将  $[\text{Ag}^+]$  代入能斯特方程中

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg [\text{Ag}^+] \\ &= 0.7996 + 0.0592 \lg (1.77 \times 10^{-10}) \\ &= +0.221 \text{ V} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus \end{aligned}$$

对于任意  $\text{Cl}^-$  离子浓度的  $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$ , 其能斯特方程为:

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.7996 + 0.0592 \lg (1.77 \times 10^{-10} / [\text{Cl}^-])$$

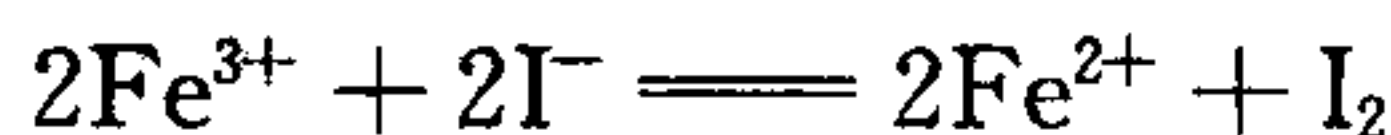
或者

$$\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

沉淀剂的加入造成  $\text{Ag}^+$  浓度大大减小,也就是说[氧化型]浓度减小,使电势由 0.7996 V 降到 0.2242 V,说明  $\text{Ag}^+$  的氧化性减弱。与此相反,若沉淀剂的加入使还原型物质的浓度大大减小,说明氧化型的氧化能力增强。具体数值则由加入沉淀剂的浓度及难溶盐的  $K_{\text{sp}}$  值来决定。

**【例 14】** 在  $5 \text{ cm}^3$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液中,加入相同体积、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KI}$  溶液,通过计算说明有无  $\text{I}_2$  析出。

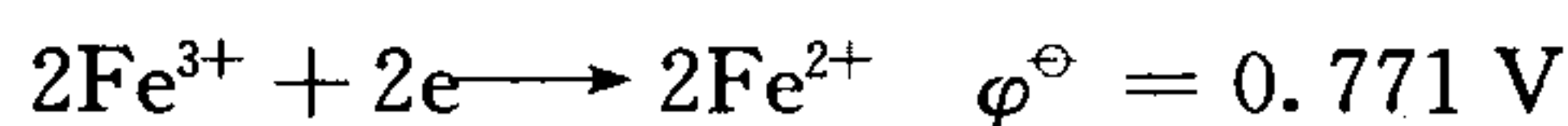
**解答** 在这一反应过程中实际不涉及配离子的生成,目的在于同下面的情况进行对照。反应



由于是等体积混合,所以

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{I}^-] = \frac{1}{2} \times 0.5 = 0.25 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

其电极反应为



现在分别计算两个半反应的电势

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

在反应未发生前,令溶液中的  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[0.25]^2}{[10^{-6}]^2} = +1.09 \text{ V}$$

再计算碘的电极反应电势, 令  $[\text{I}_2] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} &= \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \\ &= 0.5355 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1 \times 10^{-6}}{[0.25]^2} \\ &= +0.394 \text{ V} \end{aligned}$$

电池的电动势  $\varepsilon = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}}$

$$\therefore \varepsilon = 1.09 - 0.394 = 0.696 \text{ V} > 0, \text{ 有 } \text{I}_2 \text{ 析出。}$$

还可依据  $\Delta_r G_m = -nF\varepsilon$  作进一步说明

$$\Delta_r G_m = -2 \times 0.696 \times 96.5 = -134.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m < 0$ , 说明反应正向进行的趋势很大, 即  $\text{Fe}^{3+}$  可将  $\text{I}^-$  离子氧化为  $\text{I}_2$ 。

**【例 15】** 如果先向  $5 \text{ cm}^3$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液中加入  $30 \text{ cm}^3$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaCN}$  溶液, 然后再加入  $5 \text{ cm}^3$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KI}$  溶液, 通过计算说明有无碘的析出。

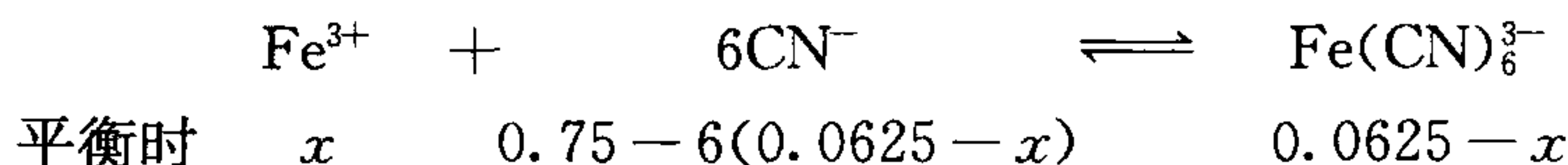
**解答** 此时由于各组分的体积改变较大, 各离子的浓度均发生了变化, 其中

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{5}{40} \times 0.5 = 0.0625 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$[\text{CN}^-] = \frac{30}{40} \times 1 = 0.75 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{5}{40} \times 1 = 0.125 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

从各离子的浓度来看,  $[\text{CN}^-]$  比  $[\text{Fe}^{3+}]$  大 12 倍, 在这种情况下,  $[\text{Fe}^{3+}]$  首先与  $\text{CN}^-$  反应, 生成  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  配离子, 从而改变了溶液中自由  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度, 为此需通过配离子的稳定常数来求算  $\text{Fe}^{3+}$  的实际浓度。



代入平衡关系式

$$\frac{0.0625 - x}{x \cdot [0.75 - 6(0.0625 - x)]^6} = 1.0 \times 10^{42}$$

因为  $K_{\text{稳}}$  值很大, 所以可作近似计算, 即  $x \ll 1$ ,  $0.0625 - x \approx 0.0625$

$$\frac{0.0625}{x \cdot (0.375)^6} = 1.0 \times 10^{42}$$

解得  $x = 2.25 \times 10^{-41}$ , 即

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2.25 \times 10^{-41} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

将  $\text{Fe}^{3+}$  代入能斯特方程求  $\varphi$  值

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

令  $[\text{Fe}^{2+}] < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$\varphi = 0.771 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[2.25 \times 10^{-41}]^2}{[1 \times 10^{-6}]^2} = -1.27 \text{ V}$$

再计算  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ , 令  $[\text{I}_2] \leq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 以  $[\text{I}_2] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  代入

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \\ &= 0.5355 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[10^{-6}]}{[0.125]^2} = +0.41 \text{ V} \end{aligned}$$

电对的电极电位  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -1.27 \text{ V}$ , 明显小于  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.41 \text{ V}$ , 说明在上述条件下,  $\text{Fe}^{3+}$  不能将  $\text{I}^-$  氧化, 反应不能正向进行。

## 习 题

### 一、选择题

1. 已知  $\text{MO}(\text{OH})(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MO}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  的  $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-20}$ , 则饱和的  $\text{MO}(\text{OH})$  溶液的 pH 为( )。  
(A) 0 (B) 4 (C) 7 (D) 10
2. 氯化钙是有效的干燥剂, 它与水蒸气反应的化学平衡方程式为  
$$\text{CaCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$$
  
在  $25^\circ\text{C}$ , 上述反应的平衡常数  $K$  为  $25 \text{ torr}^{-1}$ , 则  $25^\circ\text{C}$  时, 这两种固态混合物上方的平衡水蒸气压为( )。  
(A) 25 torr (B) 0.040 torr (C) 0.020 torr (D) 无法计算
3. 在  $298 \text{ K}$ ,  $\text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(\text{s})$ , 其  $K_c = 11.6$ , 那么此时  $\text{CO}_2$  的平衡浓度为( )。  
(A) 11.6 (B)  $1/11.6$  (C)  $(11.6)^{1/2}$  (D)  $(11.6)^2$
4. 反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 已知此反应的  $\Delta_r H_m^\ominus = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = 161 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 则此反应开始分解的温度应是( )。



(A) 900 K            (B) 0 K            (C) 任意温度下    (D) 1106 K

5. 在 500 K 时, 反应  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$  的  $K_p = 50$ , 同一温度下, 反应

$2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的  $K_p$  为( )。

(A)  $2 \times 10^{-2}$             (B)  $4 \times 10^{-4}$             (C)  $1 \times 10^2$             (D)  $2.5 \times 10^2$

6. 某气态物质 AB 在高温下建立下列平衡



若把 1 mol 此气体在  $T=300 \text{ K}$ 、 $p=1 \text{ atm}$  下, 放入某密闭容器中, 加热到 600 K 时有 25% 离解, 此体系的内部压力(大气压)为( )。

(A) 2.5            (B) 1.0            (C) 0.5            (D) 1.25

7. 已知 298 K 时,  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_p$  为( )。

(A)  $6.4 \times 10^{-4}$             (B)  $3.2 \times 10^{-4}$             (C)  $2.3 \times 10^{-3}$             (D)  $1.28 \times 10^{-3}$

8. 反应  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = -288.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。为使反应向右进行, 应采取的措施为( )。

(A) 高温低压            (B) 高温高压            (C) 低温低压            (D) 低温高压

9. 中和  $25 \text{ cm}^3$ 、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液需要  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的体积为( )。

(A)  $20 \text{ cm}^3$             (B)  $40 \text{ cm}^3$             (C)  $50 \text{ cm}^3$             (D)  $75 \text{ cm}^3$

10.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaHCO}_3$  的 pH 约为( )。

(A) 5.6            (B) 7.0            (C) 8.4            (D) 13.0

11.  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的甲酸溶液中有 3.2% 的甲酸电离, 它的电离常数是( )。

(A)  $9.6 \times 10^{-3}$             (B)  $2.1 \times 10^{-4}$             (C)  $1.25 \times 10^{-6}$             (D)  $4.8 \times 10^{-5}$

12. 在  $0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HAc 溶液中, 加入足够量的 NaAc 晶体, 使其浓度达  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , HAc 的  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ , 溶液中的  $[\text{H}^+]$  近似为( )。

(A)  $5.4 \times 10^{-6}$             (B)  $3.6 \times 10^{-6}$             (C)  $1.08 \times 10^{-6}$             (D)  $5 \times 10^{-8}$

13. 测量各种酸和碱( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 相对强度的方法是( )。

(A) 用 pH 试纸测量溶液的 pH            (B) 与海绵状锌反应观察气体的放出  
(C) 用极谱仪测量每个溶液            (D) 用电导仪测量其导电率

14.  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  的饱和溶液中,  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  的浓度为  $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 该化合物的溶度积常数为( )。

(A)  $1.2 \times 10^{-12}$             (B)  $1.6 \times 10^{-30}$             (C)  $1.6 \times 10^{-34}$             (D)  $1.7 \times 10^{-28}$

15. AgCl 对 AgI 的溶度积之比为  $2 \times 10^6$ , 若将同一浓度的  $\text{Ag}^+$  ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 加入到具有相同氯离子和碘离子(浓度为  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 的溶液中, 可能发生的现象是( )。
- (A) AgCl 及 AgI 等量沉淀 (B) AgI 更多  
(C) AgCl 更多 (D) AgI 比 AgCl 略多一些
16. 在  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液中, 含有  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子, 向该溶液通入  $\text{H}_2\text{S}$  至饱和, 同时产生沉淀的是( )。
- (A)  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  (B)  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$   
(C)  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  (D)  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$
17. 难溶盐  $\text{M}_2\text{B}$  的  $K_{\text{sp}} = 1.12 \times 10^{-12}$ , 从  $\text{B}^{2-}$  离子浓度为  $6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的溶液中, 开始生成  $\text{M}_2\text{B}$  沉淀所需  $\text{M}^+$  离子最低浓度约为( )。
- (A)  $6.83 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (B)  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
(C)  $9.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (D)  $6.83 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
18. 已知  $\text{Ag}_2\text{S}$  的分子量为 248,  $K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-49}$ , 溶液中溶解的  $\text{Ag}_2\text{S}$  约为( ) ( $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。
- (A)  $3.2 \times 10^{-17}$  (B)  $1.25 \times 10^{-14}$  (C)  $8 \times 10^{-17}$  (D)  $8 \times 10^{-15}$
19.  $\text{BaSO}_4$  的分子量为 233,  $K_{\text{sp}} = 1 \times 10^{-10}$ , 把 1 毫摩尔的  $\text{BaSO}_4$  溶于  $10 \text{ dm}^3$  的水中,  $\text{BaSO}_4$  尚未溶解的克数为( )。
- (A) 2.1 g (B) 0.21 g (C) 0.021 g (D) 0.0021 g
20. 某化合物 A 的水合晶体  $\text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  脱水反应过程:
- $$\text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_1^\ominus$$
- $$\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_2^\ominus$$
- $$\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_3^\ominus$$
- 为使  $\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体保持稳定(不发生潮解或风化), 则容器中水蒸气  $p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus$  与平衡常数的关系应满足( )。
- (A)  $K_2^\ominus > p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus > K_1^\ominus$  (B)  $K_2^\ominus < p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus > K_3^\ominus$   
(C)  $K_2^\ominus < p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus > K_1^\ominus$  (D)  $K_1^\ominus > p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus > K_2^\ominus$

## 二、填空题

1. 平衡常数可用  $K_c$ 、 $K_p$  及  $K_x$  表示。在这三种表示式中,  $K_p$  与  $K_c$  的关系是\_\_\_\_\_,  $K_p$  与  $K_x$  的关系是\_\_\_\_\_,  $K_c$  与  $K_x$  的关系是\_\_\_\_\_。以  $K_c$  及  $K_p$  表示的平衡常数仅与\_\_\_\_\_有关, 而与\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_无

关,以  $K_r$  表示的平衡常数不仅与\_\_\_\_\_有关,而且还和\_\_\_\_\_有关。在一定温度下,对于一个可逆反应,当\_\_\_\_\_时,则  $K_p = K_c$ 。压力的增大或减小对平衡常数\_\_\_\_\_。

- 由实验测定的平衡常数称为\_\_\_\_\_,由吉布斯自由能变化计算的平衡常数称为\_\_\_\_\_。在恒温恒压下,吉布斯自由能  $\Delta_r G_m^\ominus$  一般仅可作为化学反应进行\_\_\_\_\_的判据,而  $\Delta_r G_m$  则可作为化学反应进行\_\_\_\_\_的判据。只有在\_\_\_\_\_这一特定条件下,  $\Delta_r G_m^\ominus$  才可作为\_\_\_\_\_的判据。
- 在确定温度对化学平衡的影响时,常以  $\lg K_p$  对  $\frac{1}{T}$  作图得一直线方程,对于放热反应,此直线的斜率为\_\_\_\_\_,表示  $\Delta_r H_m^\ominus$  \_\_\_\_\_,说明温度增高,  $K_p$  \_\_\_\_\_;对于吸热反应,此直线的斜率为\_\_\_\_\_,表示  $\Delta_r H_m^\ominus$  为\_\_\_\_\_,说明温度增高,  $K_p$  \_\_\_\_\_。
- 对于一元弱酸或弱碱的稀溶液来说,  $K_a$  及  $K_b$  分别称做\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。在温度不变的情况下,它们\_\_\_\_\_,与\_\_\_\_\_基本无关。若温度发生改变,  $K_a$  与  $K_b$  \_\_\_\_\_。但由于是在\_\_\_\_\_,热效应\_\_\_\_\_,所以可不考虑\_\_\_\_\_。而  $K_a$  及  $K_b$  的相对大小,可衡量\_\_\_\_\_,通常  $K_a$  在\_\_\_\_\_之间,称为弱酸,  $K_a$  在\_\_\_\_\_,称为极弱酸。若浓度一定时,  $K_a$  及  $K_b$  的大小还可衡量弱酸、弱碱的\_\_\_\_\_。在多元弱酸中,其电离方式为\_\_\_\_\_;根据鲍林的规则,其各级电离的关系是\_\_\_\_\_,一般彼此相差约\_\_\_\_\_数量级。
- 酸、碱质子理论认为,酸是\_\_\_\_\_,碱是\_\_\_\_\_;在共轭酸、碱对中,若共轭酸的酸性越强,则共轭碱的\_\_\_\_\_;这种共轭酸、碱对是\_\_\_\_\_,所以共轭酸碱之间反应\_\_\_\_\_,因为有\_\_\_\_\_存在,必然有\_\_\_\_\_存在。所以,酸、碱质子理论不仅适用于\_\_\_\_\_体系,而且也适用于\_\_\_\_\_体系。而阿伦尼乌斯的酸、碱理论仅适用于\_\_\_\_\_体系。
- 缓冲溶液的 pH,首先决定于\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_的大小,其次才与\_\_\_\_\_有关。缓冲溶液的缓冲容量,一般表示为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。当\_\_\_\_\_时,缓冲溶液具有最大的缓冲容量。若在一定的范围内稀释缓冲溶液,则溶液的\_\_\_\_\_无明显变化。
- 人体的  $\text{pH} = 7.40 \pm 0.05$  始终恒定,维持此 pH 的缓冲体系,主要有\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_,前者作用\_\_\_\_\_,后者作用\_\_\_\_\_。此外\_\_\_\_\_也是大容量的缓冲剂。但在人的胃液中, pH 大约等于\_\_\_\_\_。



8.  $K_{sp}$  称做溶度积常数, 该常数的大小与\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_有关, 而与\_\_\_\_\_和溶液中\_\_\_\_\_无关。溶液中离子浓度的变化, 只能使\_\_\_\_\_, 但并不改变\_\_\_\_\_。在溶解度与溶度积的相互换算中, 除要考虑溶液中的离子强度外, 还需考虑两个因素, 其一是\_\_\_\_\_, 其二是\_\_\_\_\_。
9. 某一元弱酸难溶盐的溶度积常数为  $K_{sp}$ , 弱酸的电离常数为  $K_a$ , 其难溶盐的溶解度与溶液的 pH 有关。当  $pH < pK_a$  时, 难溶盐的溶解度随 pH 减小\_\_\_\_\_, 当  $pH > pK_a$  时, 难溶盐的溶解度与\_\_\_\_\_中相当, 当  $pH = pK_a$  时, 难溶盐的溶解度\_\_\_\_\_。假定两种同类型难溶盐的  $K_{sp}$  相等, 且溶液的 pH 一定时, 则弱酸的  $K_a$  大者, 其难溶盐的溶解度\_\_\_\_\_, 弱酸的  $pK_a$  小者, 其难溶盐的溶解度\_\_\_\_\_。
10. 在难溶盐的沉淀与溶解平衡过程中,  $M_m N_n \rightleftharpoons m M^{n+} + n N^{m-}$  亦存在  $\Delta_r G_m = -RT \ln K_c + RT \ln Q$  ( $Q$  为离子的浓度积) 的关系。若  $\Delta_r G_m = 0$ , 则表示  $[M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n$  \_\_\_\_\_  $K_{sp}$ , 说明溶液为\_\_\_\_\_, 若  $\Delta_r G_m < 0$ , 则  $[M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n$  \_\_\_\_\_  $K_{sp}$ , 说明此时\_\_\_\_\_, 若  $\Delta_r G_m > 0$ , 则  $[M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n$  \_\_\_\_\_  $K_{sp}$ , 说明此时\_\_\_\_\_。
11. 配位平衡的平衡常数, 根据不同的表述方法, 可写成不同的表达形式。配离子的离解常数, 又称\_\_\_\_\_, 它表示配离子\_\_\_\_\_; 配离子的生成常数, 又称\_\_\_\_\_, 它表示配离子\_\_\_\_\_; 离解常数与生成常数之间的关系是\_\_\_\_\_。配离子的积累稳定常数, 又称配离子的\_\_\_\_\_, 它表示配离子在配位试剂的存在下, \_\_\_\_\_。但配离子的积累稳定常数不同于配离子的逐级稳定常数, 两者的主要区别在于: 积累稳定常数是指\_\_\_\_\_, 逐级稳定常数是指配离子\_\_\_\_\_, 两者仅在\_\_\_\_\_是相同的。
12. 标准电极电势的定义为\_\_\_\_\_。在电极电势表中, 位于\_\_\_\_\_以上的各电对的电势为负值; 位于\_\_\_\_\_以下的各电对的电势为正值。电极电势为正值时, 表明它与标准氢电极组成原电池时, 为电池的\_\_\_\_\_; 电极电势为负值时, 表明它与标准氢电极组成原电池时, 为电池的\_\_\_\_\_。电极电势的高低, 表示电极反应电子得失的难易程度, 即电对中物种的\_\_\_\_\_。
13. 在确定的温度下, 电极电势的大小, 不仅与\_\_\_\_\_有关, 而且还和各物质的\_\_\_\_\_有关, 能斯特方程是浓度变化时对各电对所产生影响的具体表示式, 若氧化型上物质的浓度减小,  $\varphi$  的代数值\_\_\_\_\_, 若还



原型上物质的浓度减小,  $\varphi$  的代数值\_\_\_\_\_。对含氧化物的氧化还原反应而言, 酸度的变化不仅影响\_\_\_\_\_, 有时还可影响\_\_\_\_\_。

14. 在恒温、恒压条件下, 体系自由能的减小等于\_\_\_\_\_。在电化学中, 电池反应发生过程中的自由能减小等于\_\_\_\_\_。若  $\epsilon$  为一负值, 表示  $\Delta_r G_m$  \_\_\_\_\_, 反应不能\_\_\_\_\_进行; 若  $\epsilon$  为一正值, 表示  $\Delta_r G_m$  \_\_\_\_\_, 反应可以\_\_\_\_\_进行; 若  $\epsilon$  为零, 则  $\Delta_r G_m$  \_\_\_\_\_, 则\_\_\_\_\_。
15. 在标准状态下, 用电池的电动势亦可判别反应进行的方向。若反应的平衡常数  $K=10^6$ , 那么, 对于得失电子数不同的氧化还原反应,  $n=1$  时, 则  $\epsilon^\ominus$  为\_\_\_\_\_ ;  $n=2$  时,  $\epsilon^\ominus$  为\_\_\_\_\_ ;  $n=3$  时,  $\epsilon^\ominus$  为\_\_\_\_\_。若以  $n=2$  时的  $\epsilon^\ominus \approx 0.2 \text{ V}$  作为分界线, 则  $\epsilon$  \_\_\_\_\_, 表示该反应可正向自发进行; 若  $\epsilon$  \_\_\_\_\_, 表示该反应不能正向进行。

### 三、问题及计算

1. 反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ , 在 653 K 时, 正反应的速率常数是  $2.6 \times 10^3 \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。该反应对氧来说是一级反应, 对 NO 来说是二级反应。在同一温度时, 逆反应的速率常数是  $4.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 该反应对  $\text{NO}_2$  来说是二级反应。

(1) 写出上述反应式的平衡式, 并计算在 653 K 时的平衡常数。

(2) 如果 NO 的浓度是  $0.0060 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $\text{O}_2$  的浓度是  $0.29 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 那么  $\text{NO}_2$  的生成速率是多少?

(3) 在另一温度下研究上述体系, 把  $0.20 \text{ mol}$  的  $\text{NO}_2$  放入  $5 \text{ dm}^3$  的容器中, 使其达到平衡, 此时有 15% 的  $\text{NO}_2$  分解为 NO 和  $\text{O}_2$ , 计算在该温度时的平衡常数。

2. 将  $2.695 \text{ g}$   $\text{PCl}_5$  装入  $1 \text{ dm}^3$  的密闭容器中, 在 523 K 时, 其  $\text{PCl}_5$  按下式分解并达到平衡



此时体系的总压力为 1 atm, 求  $\text{PCl}_5$  的分解百分率及  $K_p$ 。

3. 在一个  $10 \text{ dm}^3$  的容器中, 将  $0.5 \text{ mol}$  的  $\text{H}_2$  与  $0.5 \text{ mol}$  的  $\text{I}_2$  加热到 721 K, 此时  $K_c=50$ , 求:

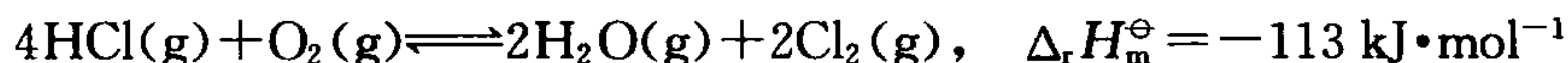
(1)  $K_p$  为多少?

(2) 容器的总压力为多少?

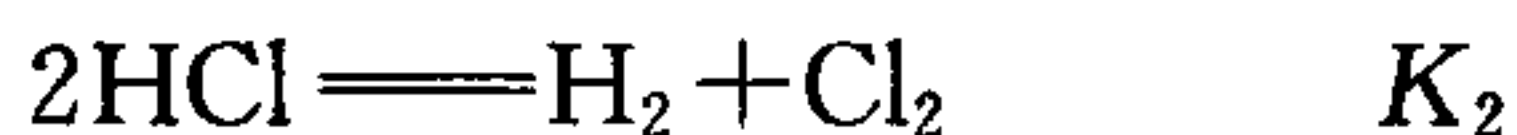
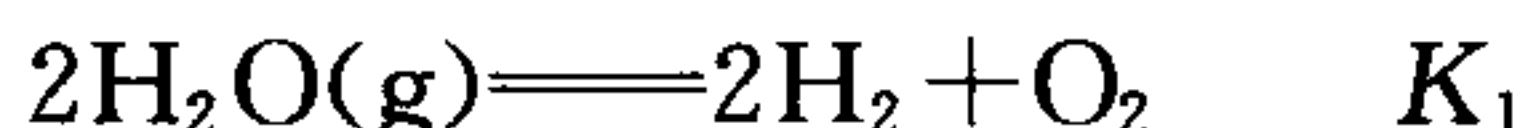
(3) 平衡时尚未反应的碘有多少摩尔?

(4) 混合气体中每一成分的分压是多少?

4. 在  $5 \text{ dm}^3$  的密闭容器中, 加入  $3 \text{ mol}$  的  $\text{HCl}$  及  $2 \text{ mol}$  的  $\text{O}_2$ , 在  $723 \text{ K}$  时建立下述气相平衡



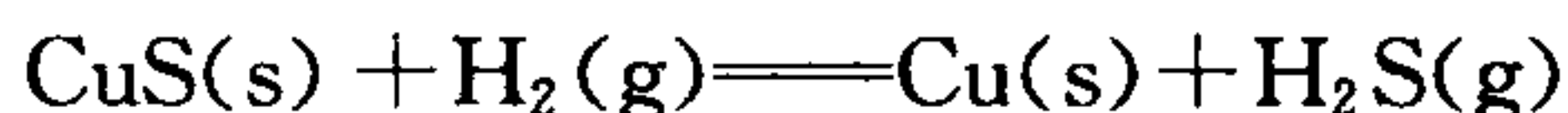
- (1) 从这些数据能否计算  $K_c$ ? 若能, 求出  $K_c$  值, 若不能, 还需要什么数据?
- (2) 试比较在  $723 \text{ K}$ 、 $1 \text{ atm}$  时与  $823 \text{ K}$ 、 $1 \text{ atm}$  时的  $K_c$  值大小。
- (3) 在  $723 \text{ K}$  时使体系膨胀直至体系的总压力减小到  $0.5 \text{ atm}$ , 试比较该平衡体系与  $723 \text{ K}$ 、 $1 \text{ atm}$  时的平衡体系中, 各物质相对浓度发生怎样的变化?
- (4) 试比较在  $723 \text{ K}$ 、 $1 \text{ atm}$  时与  $723 \text{ K}$ 、 $0.5 \text{ atm}$  时  $K_c$  值的大小。
- (5) 若下述两气相反应的平衡常数分别为  $K_1$  及  $K_2$ , 试表示出总反应的  $K_c$  与  $K_1, K_2$  之间的关系式。



5. 氧化银受热分解:  $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 已知在  $298 \text{ K}$  时,  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus = -30.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus = -11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求:

- (1) 在  $298 \text{ K}$  时,  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Ag}$  体系的  $p_{\text{O}_2}$  是多少  $\text{kPa}$ ?
- (2)  $\text{Ag}_2\text{O}$  的热分解温度是多少? (在分解温度时的氧分压等于  $100 \text{ kPa}$ )

6. 希望在一个大气压下进行下列反应, 现将该反应有关物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$  分别列在相应物质的下面



$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -53.14 \quad \quad \quad -20.5$$

$$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 66.53 \quad 130.5 \quad 33 \quad 205.9$$

- (1) 反应在室温能否自发正向进行?
  - (2) 反应在  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  自发进行的方向是怎样的?
  - (3) 反应无论向哪个方向进行, 均缺乏推动力的温度是多少?
  - (4) 求  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  时的  $K_p$ 。
7. 合成  $\text{NH}_3$  所用的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的体积比为  $1:3$ , 在  $673 \text{ K}$  和  $100 \text{ atm}$  下达平衡, 此时产生  $\text{NH}_3$  的体积百分数为  $25.12\%$ , 计算:
- (1) 反应达平衡时, 混合气体中各组分气体的体积分数;
  - (2) 混合气体中各组分气体的摩尔分数;
  - (3) 混合气体中各组分气体之分压;
  - (4) 求反应  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  的  $K_p$ ;

- (5) 在此温度要得到 38% 的  $\text{NH}_3$ , 总压力应为多少大气压;
- (6) 把混合物总压增至 300 atm, 计算  $\text{NH}_3$  的百分含量;
- (7) 求反应  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  在 673 K 时的  $K_c$ 。
8.  $\text{NH}_3$  和  $\text{NF}_3$  都是路易斯碱, 请简要说明它们碱性的强弱。
9. 在 298 K 时, 某一元弱酸  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  水溶液的 pH 为 4.0, 求:
- (1) 该酸的  $K_a$ ;
  - (2) 该酸的电离度( $\alpha$ );
  - (3) 将该酸溶液稀释一倍后的  $K_a$ 、 $\alpha$  及溶液的 pH;
  - (4) 与  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaOH 溶液等体积混合后所得溶液的 pH。
10. 试用 HAc 和 NaAc 设计一缓冲溶液, 其 pH 为: (1) 4.00; (2) 5.00, 问 HAc 及 NaAc 的浓度各为多少? 假定酸与盐的总浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。(已知  $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$ )
11. 将浓度为  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl, 稀释 1000 倍, 求该溶液的 pH。
12.  $50 \text{ cm}^3$ 、 $0.180 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的盐酸, 加入  $50 \text{ cm}^3$ 、 $0.120 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液, 试计算混合溶液的氢离子浓度和 pH。(已知: 磷酸的  $K_1 = 7.6 \times 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$ ,  $K_3 = 4.4 \times 10^{-13}$ )
13. 求  $50 \text{ cm}^3$ 、 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (溶液) 与  $60 \text{ cm}^3$ 、 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaOH 溶液均匀混合后溶液的 pH (假定混合后体积无改变)。
14. (1) 根据何种酸碱理论, 判断  $\text{N}_2\text{H}_4$  (联氨) 是几元碱? 它与硫酸 1:1 (mol 比) 完全反应生成白色沉淀, 写出此反应方程式。
- (2) 在 25 °C 时,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在纯水中的摩尔溶解度为  $1.44 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试计算  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在 pH=12.00 和 pH=9.00 时的溶解度。
15. 373 K 时 AgCl 在水中的溶解度是 2.1 mg/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 试计算:
- (1) 373 K 时, AgCl 的溶度积;
  - (2) AgCl 在纯水中的溶解度;
  - (3) AgCl 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl(aq) 中的溶解度。
16.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  是难溶的两性氢氧化物, 其  $K_{\text{sp}, \text{Zn}(\text{OH})_2} = 1.8 \times 10^{-14}$ ,  $K_{\text{sp}, \text{H}_2\text{ZnO}_2} = 1.4 \times 10^{-29}$ , 求在饱和  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶液中含有的  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$  浓度。
17. 某溶液中  $\text{Cl}^-$  为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  为  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 向该溶液不断加入  $\text{Ag}^+$ , 哪一个阴离子先产生沉淀, 在  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始析出沉淀时, 溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度应是多少? 从计算结果试评价莫尔法测定  $\text{Cl}^-$ , 以  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  作指示剂的效

果。(已知:  $K_{sp, AgCl} = 1.77 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp, Ag_2CrO_4} = 1.12 \times 10^{-12}$ )

18. 在  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{MgCl}_2$  溶液中含有少量的杂质  $\text{Fe}^{3+}$ , 如果加入  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 调节  $\text{pH} = 5$ , 并加热煮沸此溶液, 是否可以除去杂质铁? 如果控制  $\text{pH} = 10$ , 将会产生什么影响? (已知:  $K_{sp, Fe(OH)_3} = 2.64 \times 10^{-39}$ ,  $K_{sp, Mg(OH)_2} = 5.61 \times 10^{-12}$ )。
19. 在  $100 \text{ cm}^3$  含  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}^+$  的溶液中, 通入  $\text{H}_2\text{S}$  使其达饱和, 计算留在溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  毫克数。(已知:  $K_{sp, CuS} = 1.27 \times 10^{-36}$ ;  $\text{H}_2\text{S}: K_1 = 9.1 \times 10^{-8}, K_2 = 1.1 \times 10^{-12}$ )。
20. 计算  $\text{BaSO}_4$  在  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  盐酸中的溶解度。(已知:  $K_{sp, BaSO_4} = 1.1 \times 10^{-10}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4, K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ )。
21. 某厂用盐酸加热处理粗的  $\text{CuO}$  制备  $\text{CuCl}_2$ , 在所得溶液中杂质  $\text{Fe}^{2+}$  的含量为  $0.0588 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$  溶液, 请回答:

(1) 能否以氢氧化物的形式从上述溶液中直接沉淀出  $\text{Fe(OH)}_2$ , 以达到提纯  $\text{CuCl}_2$  的目的?

(2) 为了除去杂质铁, 常用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  成为  $\text{Fe}^{3+}$ , 再调整  $\text{pH}$  使  $\text{Fe(OH)}_3$  沉淀。调整  $\text{pH}$  可以从氨水、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$  等物质中选出一种, 最好选用哪种, 说明理由。

(3)  $\text{Fe(OH)}_3$  开始沉淀的  $\text{pH}$  为多少?

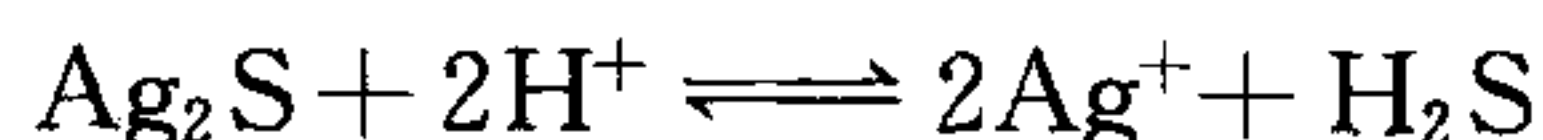
(4)  $\text{Fe(OH)}_3$  沉淀完全的  $\text{pH}$  为多少?

(已知:  $K_{sp, Fe(OH)_2} = 4.87 \times 10^{-17}$ ,  $K_{sp, Fe(OH)_3} = 2.64 \times 10^{-39}$ ,  $K_{sp, Cu(OH)_2} = 5.6 \times 10^{-20}$ ; 原子量:  $\text{Fe} = 55.8$ )。

22. 当  $\text{SrCO}_3$  固体在  $\text{pH}$  为 8.6 的缓冲溶液中达平衡后, 溶液中  $[\text{Sr}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试计算  $\text{SrCO}_3$  的溶度积。(已知:  $\text{H}_2\text{CO}_3, K_1 = 4.30 \times 10^{-7}, K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$ )。

23. 用足量的  $\text{AgCl}$  与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KI(aq)}$  水溶液一起充分振荡, 求溶液中碘离子浓度。(已知:  $K_{sp, AgCl} = 1.77 \times 10^{-10}, K_{sp, AgI} = 8.51 \times 10^{-17}$ )

24. 假定  $\text{Ag}_2\text{S}$  可溶于盐酸, 并按下式反应



试计算  $100 \text{ cm}^3, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的盐酸可溶解  $\text{Ag}_2\text{S}$  若干毫克。(已知:  $\text{H}_2\text{S} K_1 = 1.0 \times 10^{-7}, K_2 = 1.3 \times 10^{-13}, K_{sp, Ag_2S} = 1.6 \times 10^{-49}$ ; 原子量:  $\text{Ag} = 108, \text{S} = 32$ )。

25. 在含有大量  $\text{NaF}$  的  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的混合溶液中, 加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KI(aq)}$ , 问有何反应发生, 为什么? 并写出有关反应



式。(已知:  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\ominus} = 0.86 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\ominus} = 0.54 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0.771 \text{ V}$ ,  $K_{\text{稳}, \text{FeF}_6^{3-}} = 1.13 \times 10^{12}$ )

26. 在  $1 \text{ dm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$  中, 若能溶解  $23.5 \text{ g}$  的  $\text{AgI}$ , 试求该溶液的原始浓度至少应是多少 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )? (已知:  $K_{\text{sp}, \text{AgI}} = 8.51 \times 10^{-17}$ ,  $K_{\text{稳}, \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} = 2.9 \times 10^{13}$ ; 原子量:  $\text{Ag} = 108, \text{I} = 126.9$ )

27. 今用  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{HCN}(\text{aq})$  处理过量的  $\text{AgCN}(\text{s})$ , 问:

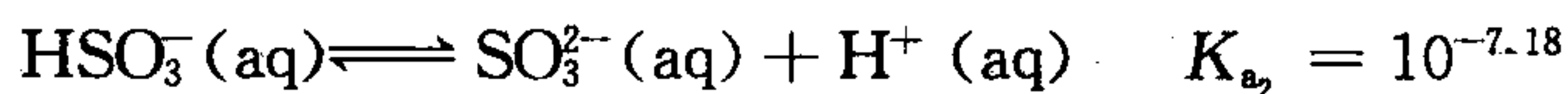
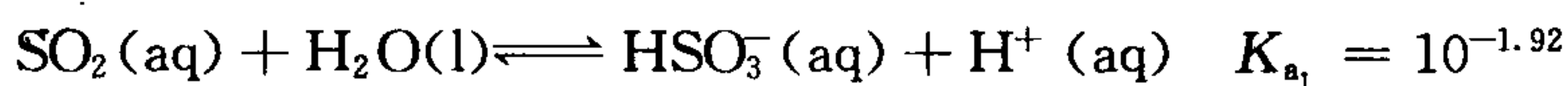
(1) 平衡时溶液的 pH 是多少?

(2)  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  的浓度是多少?

(3) 如果经过调整后, 平衡时的 pH 为 8, 那么每升有多少摩尔的  $\text{AgCN}$  被溶解。

(已知:  $K_{\text{sp}, \text{AgCN}} = 2.5 \times 10^{-19}$ ,  $K_{\text{稳}, \text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 1.0 \times 10^{21}$ ,  $K_{\text{a}, \text{HCN}} = 4 \times 10^{-10}$ )

28. 所谓“酸雨”(Acid rain) 是指大气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  被氧化成  $\text{SO}_3$  和  $\text{NO}_2$ , 并分别与水反应生成硫酸和硝酸, 使雨水的 pH 为 4.5, 最低可达 1.7。



(1) 在  $\text{SO}_2$  的分压为  $1 \text{ atm}$  时, 它在每升水中的溶解度为  $33.9 \text{ dm}^3$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时)。

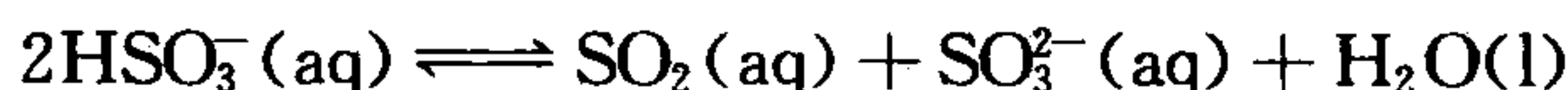
(a) 计算被二氧化硫饱和的水中的二氧化硫总浓度(设  $\text{SO}_2$  溶解后水的体积不变)

(b) 计算亚硫酸氢根离子的百分含量

(c) 计算该溶液的 pH

(2) 计算含  $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  亚硫酸钠水溶液中的氢离子浓度。

(3) 在亚硫酸氢钠水溶液中存在如下的主要平衡:



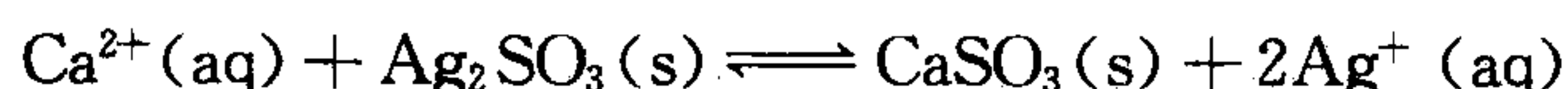
(a) 计算它的平衡常数

(b) 若只考虑此平衡, 计算  $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  亚硫酸氢钠水溶液中的二氧化硫浓度

(4) 亚硫酸钡在水中的溶解度为  $0.016 \text{ g}/0.1 \text{ dm}^3$  ( $M_{\text{BaSO}_3} = 217.39$ ), 试计算亚硫酸钡的  $K_{\text{sp}}$

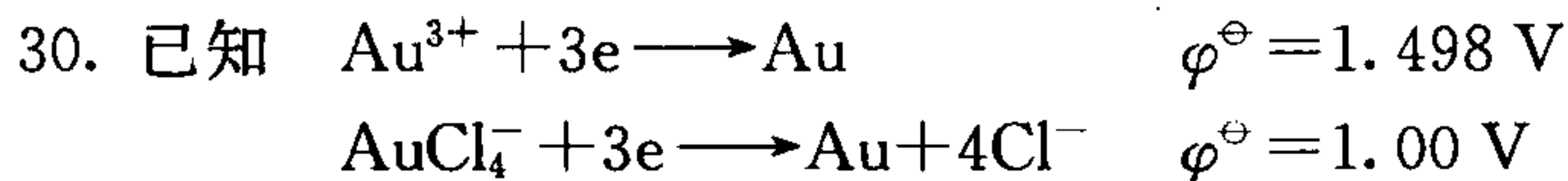
(5) 亚硫酸银的溶度积为  $10^{-13.87}$ 。计算亚硫酸银饱和水溶液中的银离子的浓度。

(6) 亚硫酸钙的  $K_{\text{sp}} = 10^{-7.17}$ , 试求下列反应的平衡常数

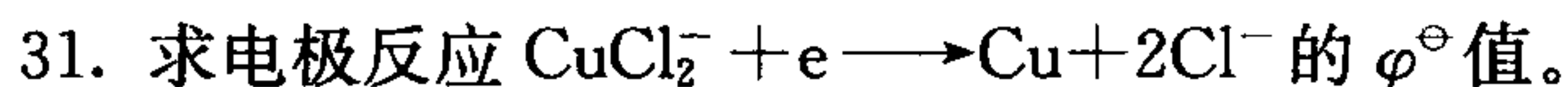


29. 在  $1 \text{ dm}^3$  含  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$  的溶液中, 加入  $9.8 \text{ g}$   $\text{NaCN}$  晶体, 确

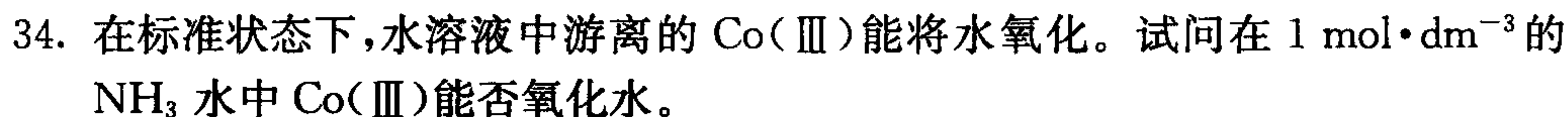
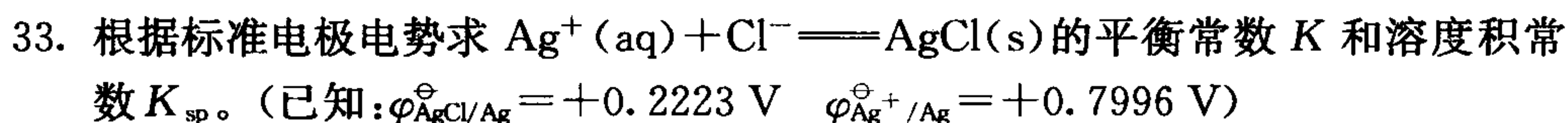
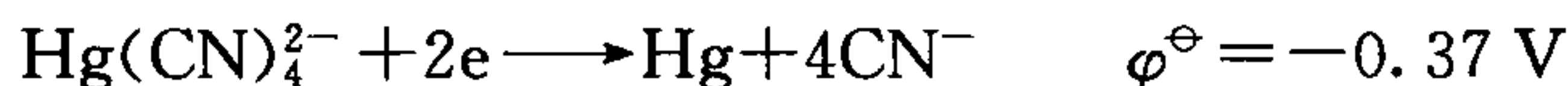
定溶液中  $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  的浓度各为多少。(已知： $K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-} = 6.67 \times 10^2$ ,  $K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 1 \times 10^{21}$ ; 原子量: Na=23 C=12 N=14)。



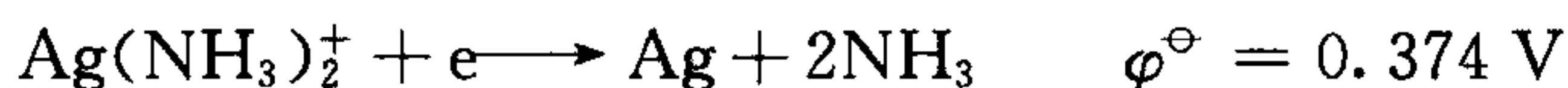
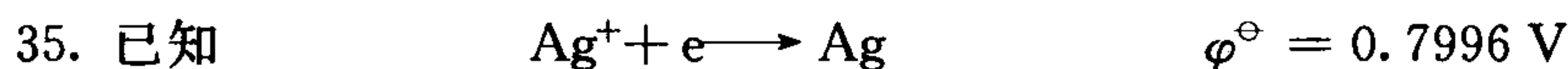
求:  $\text{AuCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^-$  体系的  $K_{\text{不稳}}$  及  $K_{\text{稳}}$  各是多少?



(已知:  $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus = 0.52 \text{ V}$   $K_{\text{稳},\text{CuCl}_2^-} = 3.6 \times 10^5$ )



(已知  $\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\ominus = 1.84 \text{ V}$ ,  $K_{\text{稳},[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}} = 2 \times 10^{35}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = 1.23 \text{ V}$ ,  
 $K_{\text{稳},[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 1.3 \times 10^5$ ,  $K_{\text{b}} = 1.77 \times 10^{-5}$ )



求配离子  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的  $K_{\text{稳}}$ 。

## 习题参考答案

一、1. (C); 2. (B); 3. (B); 4. (D); 5. (B); 6. (A); 7. (D); 8. (D); 9. (A);  
 10. (C); 11. (B); 12. (A); 13. (D); 14. (D); 15. (B); 16. (C); 17. (B); 18. (D);  
 19. (B); 20. (A)。

二、1.  $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ ,  $K_p = K_x p^{\Delta n}$ ,  $K_x = K_c \left(\frac{RT}{p}\right)^{\Delta n}$ 。 温度, 浓度, 分压, 温度,

总压力, 气态反应物的摩尔数等于气态生成物的摩尔数, 不产生影响。

2. 实验(经验)平衡常数, 标准(热力学)平衡常数。 限度, 方向。标准状态下(或  $\Delta_r G_m^\ominus$  的绝对值相当大), 化学反应方向。

3. 正值, 负值, 越小; 负值, 正值, 越大。

4. 酸的电离常数、碱的电离常数。 是常数, 溶液的浓度。 均发生变化; 水溶液中, 通常不大, 温度对  $K_a$  及  $K_b$  的影响。 酸、碱的相对强弱,  $10^{-2} \sim 10^{-7}$ ,

- $10^{-7}$  以下。 电离度大小。 分级电离的;  $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$  (或  $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$ ), 四到五个。
5. 能给予质子的分子或离子; 能接受质子的分子或离子; 碱性愈弱; 相互依存的, 不能独立存在的, 施放质子的物质, 接受质子的物质。 水溶液, 其他质子溶剂。 水溶液。
  6.  $pK_a$ 、  $pK_b$ ,  $c_{\text{酸}}/c_{\text{盐}}$  和  $c_{\text{碱}}/c_{\text{盐}}$  的浓度比。  $pK_a \pm 1$ 。  $pK_b \pm 1$ 。  $c_{\text{酸}}/c_{\text{盐}}$  (或  $c_{\text{碱}}/c_{\text{盐}}) = 1$ ,  $pH$ 。
  7.  $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$ 、  $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ , 较大; 较小; 血浆蛋白;  $1.5 \sim 2$ 。
  8. 难溶电解质的本性、 温度; 沉淀量、 离子的浓度。 平衡移动, 改变溶度积常数(或改变平衡点); 难溶电解质的离子在溶液中不发生任何化学反应, 难溶电解质要一步完全电离。
  9. 迅速增大, 纯水, 比纯水中增大约 40%。 大, 小。
  10. 等于, 饱和溶液; 小于, 沉淀的溶解为主要方向, 大于, 沉淀的生成为主要方向。
  11. 配离子不稳定常数, 不稳定程度的大小; 配离子的稳定常数, 在配位试剂的存在下生成配离子稳定程度的标志; 互为倒数。 阶段积累稳定常数, 各个生成阶段的稳定性大小。 以金属离子为起点所形成不同阶段配离子的稳定性大小的量度, 在前一级配离子生成基础上生成更高级配离子稳定性的大小, 第一级。
  12. 参与电极反应各物质均处于标准状态(其浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 气体的分压为  $1 \text{ atm}$ )时的电极电势。 其数值是与标准氢电极  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0$  比较而得。 标准氢电极; 标准氢电极; 正极; 负极。 氧化还原能力的强弱。
  13. 参与电极反应的物质本性, 浓度或压强, 减小, 增大。 氧化还原能力的大小, 氧化还原反应的产物。
  14. 体系所做的最大有用功。 电池所做的电功。  $\Delta_r G_m > 0$ , 反应不能正向进行;  $\Delta_r G_m < 0$ , 反应可正向自发进行;  $\Delta_r G_m = 0$ , 反应已达到平衡状态。
  15.  $0.35 \text{ V}$ ;  $0.18 \text{ V}$ ;  $0.12 \text{ V}$ ;  $> 0.2 \text{ V}$ ;  $< 0.2 \text{ V}$ 。
- 三、1. (1)  $K_c = 634$ ; (2)  $v = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (3)  $K_c = 9.3 \times 10^{-5}$ 。
2.  $80.6\%$ ;  $K_p = 1.86$ 。
  3. (1)  $K_p = 50$ ; (2)  $p = 5.9 \text{ atm}$ ; (3)  $[\text{I}_2] = 0.11 \text{ mol}$ ; (4)  $p_{\text{I}_2} = p_{\text{H}_2} = 0.65 \text{ atm}$ ;  $p_{\text{HI}} = 4.6 \text{ atm}$ 。
  4. (1) 不能计算, 若要计算尚需一种物质的平衡浓度;  
(2) 因为是放热反应, 所以  $K_{723} > K_{823}$ ;  
(3) 因为该反应体系是摩尔数减少的反应, 所以体系膨胀, 压力减小, 将使平衡左移, 反应物的相对浓度增大;  
(4) 因为体系温度未发生改变, 所以  $K_c$  不变;  
(5)  $K_2^2/K_1 = K_c$ 。

5. (1)  $p_{O_2} = 1.2 \times 10^{-2}$  kPa; (2)  $T = 460$  K。
6. (1) 因  $\Delta_r G_m^\ominus > 0$ , 所以在室温反应不能自发进行; (2) 在  $600^\circ\text{C}$  时  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 反应可自发正向进行; (3)  $t = 507^\circ\text{C}$ ; (4)  $K_p = 4$ 。
7. (1)  $N_2 = 18.72\%$ ;  $H_2 = 56.16\%$ ;  
 (2)  $X_{NH_3} = 0.2512$ ;  $X_{H_2} = 0.5616$ ;  $X_{N_2} = 0.1872$ ;  
 (3)  $p_{NH_3} = 25.12$  atm;  $p_{H_2} = 18.72$  atm;  $p_{N_2} = 56.16$  atm;  
 (4)  $K_p = 1.902 \times 10^{-4}$ ;  
 (5)  $p_{\text{总}} = 220.8$  atm;  
 (6)  $NH_3 = 43.3\%$ ;  
 (7)  $K_c = 0.58$ 。
8.  $NH_3$  的路易斯碱性强于  $NF_3$  的路易斯碱性。
9. (1)  $K_a = 1 \times 10^{-6}$ ; (2)  $\alpha = 1\%$ ; (3)  $K_a$  不变;  $\alpha = 1.4\%$ ;  $pH = 4.15$ ; (4)  $pH = 9$ 。
10. (1)  $HAc : NaAc = 0.85 : 0.15$ ; (2)  $HAc : NaAc = 0.36 : 0.64$ 。
11.  $pH = 6.79$ 。
12.  $[H^+] = 6.3 \times 10^{-8}$  mol·dm<sup>-3</sup>;  $pH = 7.20$ 。
13.  $pH = 9.78$ 。
14. (1) 路易斯酸碱理论(或酸碱质子论), 二元碱,  
 $N_2H_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons N_2H_6SO_4 \downarrow$  (或  $N_2H_4H_2SO_4$ )  
 (2)  $pH = 12.00$ ,  $s_0 = 1.19 \times 10^{-7}$  mol·dm<sup>-3</sup>;  
 $pH = 9.00$   $s_0 = 1.27 \times 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>。
15. (1)  $2.1 \times 10^{-8}$ ; (2)  $1.5 \times 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>; (3)  $2.1 \times 10^{-6}$  mol·dm<sup>-3</sup>。
16.  $[Zn^{2+}] = 1.65 \times 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup>;  $[OH^-] = 3.3 \times 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup>;  
 $[H_3O^+] = 3 \times 10^{-10}$  mol·dm<sup>-3</sup>;  $[ZnO_2^{2-}] = 1.55 \times 10^{-10}$  mol·dm<sup>-3</sup>。
17. 当  $Ag_2CrO_4$  开始沉淀时, 溶液中  $Cl^-$  已有  $99.95\%$  被沉淀, 所以可以用  $K_2CrO_4$  作指示剂。
18.  $pH = 5$  时,  $Mg(OH)_2$  沉淀不产生, 可除  $Fe^{3+}$ ;  
 $pH = 10$  时,  $Mg(OH)_2$  沉淀亦产生, 此时不能用来除  $Fe^{3+}$ 。
19.  $7.26 \times 10^{-14}$  mg。
20.  $1.36 \times 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>。
21. (1) 不能以  $Fe(OH)_2$  的形式除  $Fe^{2+}$ , 此时  $Cu^{2+}$  也将成为  $Cu(OH)_2$  沉淀;  
 (2) 以  $Fe(OH)_3$  的形式可除  $Fe^{3+}$ 。调整  $pH$  以选  $CuO$  为最好, 这样可不带进其他杂质;  
 (3)  $pH = 1.8$ ;  
 (4)  $pH = 2.8$ 。
22.  $1.05 \times 10^{-9}$ 。
23.  $[I^-] = 4.8 \times 10^{-8}$  mol·dm<sup>-3</sup>。

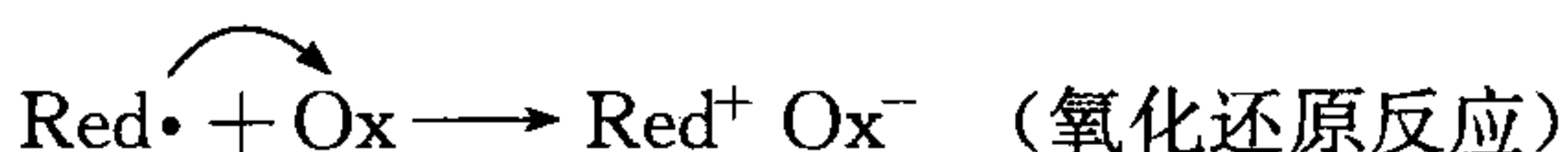


24.  $7.77 \times 10^{-7}$  mg。
25.  $\text{Cu}^{2+}$  可将  $\text{I}^-$  氧化, 因为  $\epsilon^\circ = +0.32$  V, 即  $\epsilon^\circ > 0$ 。其反应式为:  

$$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} \rightleftharpoons 2\text{CuI} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 \downarrow$$
 $\text{Fe}^{3+}$  离子可与  $\text{F}^-$  生成  $\text{FeF}_6^{3-}$  配离子, 使  $\text{Fe}^{3+}$  浓度大大降低, 导致电对  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的电极电位降低到 0.317 V, 所以  $\text{Fe}^{3+}$  不能使  $\text{I}^-$  氧化。
26.  $2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
27.  $\text{pH}=4$ ;  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
28. (1)(a)  $1.386 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (b)  $8.87 (\text{mol})\%$  (c) 0.91  
 (2)  $2.57 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 (3)(a)  $10^{-5.26}$  (b)  $2.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 (4)  $5.34 \times 10^{-7}$   
 (5)  $3.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 (6)  $10^{-6.65}$
29.  $[\text{CN}^-] = 1.75 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{NO}_2^-] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-] = 8.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{Ag}^+] = 3.23 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
30.  $K_{\text{不稳}} = 4.76 \times 10^{-26}$ ;  $K_{\text{稳}} = 2 \times 10^{25}$ 。
31. 0.192 V。
32.  $2.27 \times 10^{41}$ 。
33.  $K = 6.1 \times 10^9$ ;  $K_{\text{sp, AgCl}} = 1.64 \times 10^{-10}$ 。
34.  $\epsilon = -0.483 < 0$ ; 在  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中不能将水氧化。
35.  $K_{\text{稳}} = 1.64 \times 10^7$ 。

## 第 4 章 氧化还原反应与电化学

从广义的角度来看,所有的化学反应可以归纳为三大类:路易斯酸碱反应、氧化还原反应和自由基反应。它们分别可以用下面的简单通式加以表示



由此可见,氧化还原反应是一类非常重要的反应,其最显著的特征是参加反应的全部或部分元素的氧化数发生了改变。从微观角度来看,这类反应都伴随有电子的授受关系,授受的方式可能是电子的得失,或者是共享电子对的偏移。

本章的基本内容必须熟练掌握。

### 4.1 氧化数和氧化还原反应式的配平

氧化数是一个经验值,是一个人为的概念。它主要用在判断是否发生氧化还原反应以及指导氧化还原反应的配平以及计算。氧化数与化合价的主要区别在于:(1) 它们的含义不同。化合价表示原子间的一种力,反映出形成化学键的能力,而氧化数是人为规定的。(2) 它们所用的数字范围不同。化合价取整数,一般正价不会超过+8,负价不会小于-4,但氧化数可以取整数、分数和零。例如在  $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_3^-$  和  $\text{O}_2^+$  分子型离子中,氧元素的氧化数分别为  $-\frac{1}{2}$ 、 $-\frac{1}{3}$  和  $+\frac{1}{2}$ 。再如在  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{HCHO}$  和  $\text{HCOOH}$  中,碳元素的化合价都是 4 价(即四个共价键),但其氧化数分别为 -2、0 和 +2。所以,不能因许多元素的氧化数和化合价相同而误认为它们是一回事。

氧化还原反应式的配平主要有 2 种方法:氧化数法和离子-电子法。

在用氧化数法配平时,要抓住“还原剂氧化数的总升高值等于氧化剂氧化数的总降低值”原则中这个“总”字,以便迅速、准确地找出最小公倍数,进而获得氧化剂(或还原产物)、还原剂(或氧化产物)分子前面的系数,最终获得氧化还原方程式。

在用离子-电子法配平有关氧化还原反应的离子反应式时,一定要核对方程式

两边的离子电荷代数和是否相等。另外,还要正确使用介质:在酸性条件下,只能用  $\text{H}^+$  (或  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}$  来配平半反应;在碱性条件下,只能用  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  来配平半反应,然后添加或减少电子数,使半反应式两边的电荷数相等。绝不能在半反应中,甚至在离子方程式中同时出现  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子。有时,必须根据弱电解质存在的形式或某离子在酸性或碱性介质中存在不同的形式,正确地选择适当的介质来配平溶液中的氧化还原反应。例如溶液中出现的是  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等,我们应选择酸性介质配平;溶液中出现的是  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{CrO}_2^-$  等,我们应选择碱性介质配平。除非题目中已预先给定了酸性或碱性介质条件。

## 4.2 电极电势

原则上各种氧化剂和还原剂均可设计成电极,构成原电池。当原电池的两极相连时,由于它们之间存在着电势差,便产生电动势,推动电子定向流动,形成电流。因此电池反应的电动势( $\epsilon$ )的大小,取决于两个电极反应的电极电势的高低,即  $\epsilon = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}}$ 。

到目前为止,尚无法测定电极电势的绝对值。各种电极的电势高低是与标准氢电极比较而来的。现已建立了各种电极的标准电极电势表。为了使用方便和实际需要,已有酸性溶液中( $\text{pH}=0$ )的标准电极电势表( $\varphi_{\text{A}}^{\ominus}$ ),碱性溶液中( $\text{pH}=14$ )的标准电极电势表( $\varphi_{\text{B}}^{\ominus}$ )以及  $\text{pH}=7$  的标准电极电势表。这是人体的  $\text{pH}$  始终维持在  $7.4 \pm 0.5$  个  $\text{pH}$  单位,使用这样的表在生命体系中会很方便。因此我们在解题时必须查找相应的  $\text{pH}$  介质的电极电势数据表。

实际上,许多氧化还原反应都是在非标准状态下进行的。计算处于非标准状态下的半电池的电极电势的基本方程——能斯特方程的基本形式为

对于一般的电极反应 氧化型 +  $ne \longrightarrow$  还原型,

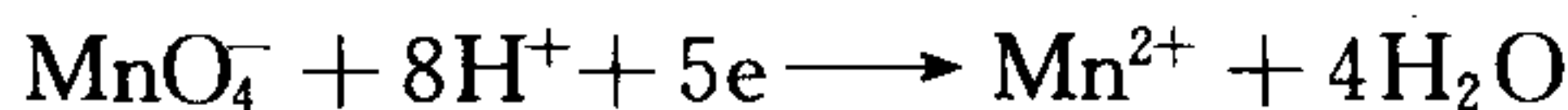
$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

式中  $R$  为气体常数, $F$  为法拉第常数, $n$  为上面电极反应中涉及的电子数。当  $T=298.15 \text{ K}$ ,则  $2.303RT/F=2.303 \times 8.314 \times 298.15/96487=0.0592(\text{V})$ ,所以能斯特方程也可以表示为

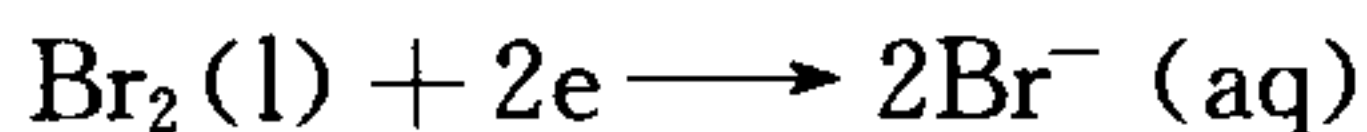
$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \quad (T = 298.15 \text{ K})$$

在使用上述方程时,我们必须注意以下几个问题:(1)电对中氧化型、还原型物质的浓度应乘以相应的次方;(2)若电对中某物质是固体或液体,则它们的浓度均视为

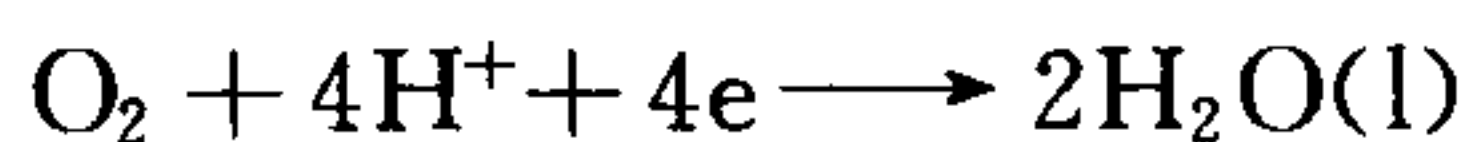
常数,因此不在能斯特方程中出现,如果是气体,则需要代入气体的分压;(3)若有氧化剂、还原剂以外的物种参加电极反应(如  $H^+$  或  $OH^-$ ),则应把这些物种的浓度乘以相应的次方,表示在能斯特方程中。例如



$$\varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varphi_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\ominus + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$



$$\varphi_{Br_2/Br^-} = \varphi_{Br_2/Br^-}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[Br^-]^2} = \varphi_{Br_2/Br^-}^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[Br^-]}$$



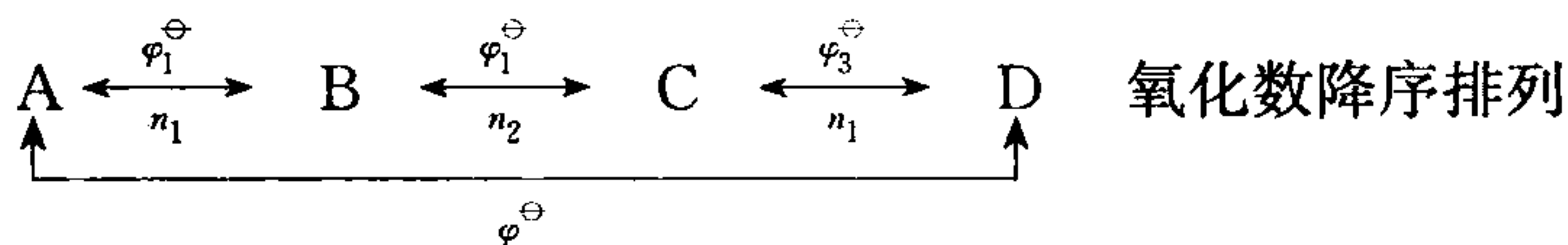
$$\varphi_{O_2/H_2O} = \varphi_{O_2/H_2O}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg (p_{O_2} \cdot [H^+]^4)$$

影响电极电势的因素很多,电极电势的应用也是多方面的。我们将在例题中加以说明。

### 4.3 电池的电动势和化学反应自由能的关系

从热力学的讨论得知,在等温等压条件下体系自由能的减少等于体系在等温等压下所做的最大有用功,即  $\Delta_r G_m = -w$ 。在原电池中发生化学反应时,自由能的减少转变为电能,则  $\Delta_r G_m = -nF\epsilon$ 。若自由能的变化以焦耳为单位, $F$  以库仑为单位,则  $\epsilon$  的单位为伏特。若电池中所有物质均处于标准状态,则  $\Delta_r G_m^\ominus = -nF\epsilon^\ominus$ 。若原电池是处于标准状态的某电对与标准氢电极构成电池,则上式可改写成  $\Delta_r G_m^\ominus = -nF\varphi^\ominus$ 。

有了上述这些关系,我们可以从相邻电对的已知标准电极电势来求算两端电对的标准电极电势。假设有下列某元素标准电极电势图:



其中  $\varphi_1^\ominus$ 、 $\varphi_2^\ominus$ 、 $\varphi_3^\ominus$  分别是相邻各电对 A/B、B/C 和 C/D 的标准电极电势, $\varphi^\ominus$  为电对 A/D 的标准电极电势。根据自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  与标准电极电势的关系,可得

$$\Delta_1 G_m^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus, \quad \Delta_2 G_m^\ominus = -n_2 F \varphi_2^\ominus, \quad \Delta_3 G_m^\ominus = -n_3 F \varphi_3^\ominus$$

$n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  为各电对以摩尔计得失电子数。根据状态函数的性质,得

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_1 G_m^\ominus + \Delta_2 G_m^\ominus + \Delta_3 G_m^\ominus$$



$$= -(n_1 F \varphi_1^\ominus + n_2 F \varphi_2^\ominus + n_3 F \varphi_3^\ominus)$$

而

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nF\varphi^\ominus = -(n_1 + n_2 + n_3)F\varphi^\ominus$$

∴

$$-(n_1 + n_2 + n_3)F\varphi^\ominus = -(n_1 F \varphi_1^\ominus + n_2 F \varphi_2^\ominus + n_3 F \varphi_3^\ominus)$$

即

$$\varphi^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus + n_3 \varphi_3^\ominus}{n_1 + n_2 + n_3}$$

元素的标准电极电势图有许多应用,如可以判断某元素的中间氧化态物质能否发生歧化反应。对于  $A \xrightleftharpoons[n_1]{\varphi_1^\ominus} B \xrightleftharpoons[n_2]{\varphi_2^\ominus} C$  而言,若  $\varphi_2^\ominus > \varphi_1^\ominus$ ,则 B 可以发生歧化反应,生成 A 和 C。

目前常用一种自由能-氧化态图来判断:(1) 同一种元素的不同氧化态在水溶液中的相对稳定性;(2) 预测歧化反应发生的可能性;(3) 判断氧化还原反应自发进行的方向和趋势;(4) 比较同一元素的各种氧化态在不同介质中的稳定性和氧化还原能力。这种图可以对周期表中绝大多数元素的氧化还原性的变化规律进行直观的、形象的概括。假定元素在单质状态时,标准生成自由能  $G_f^\ominus$  为零,就可根据相应电极反应的标准自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 求算各氧化态时的标准生成自由能。

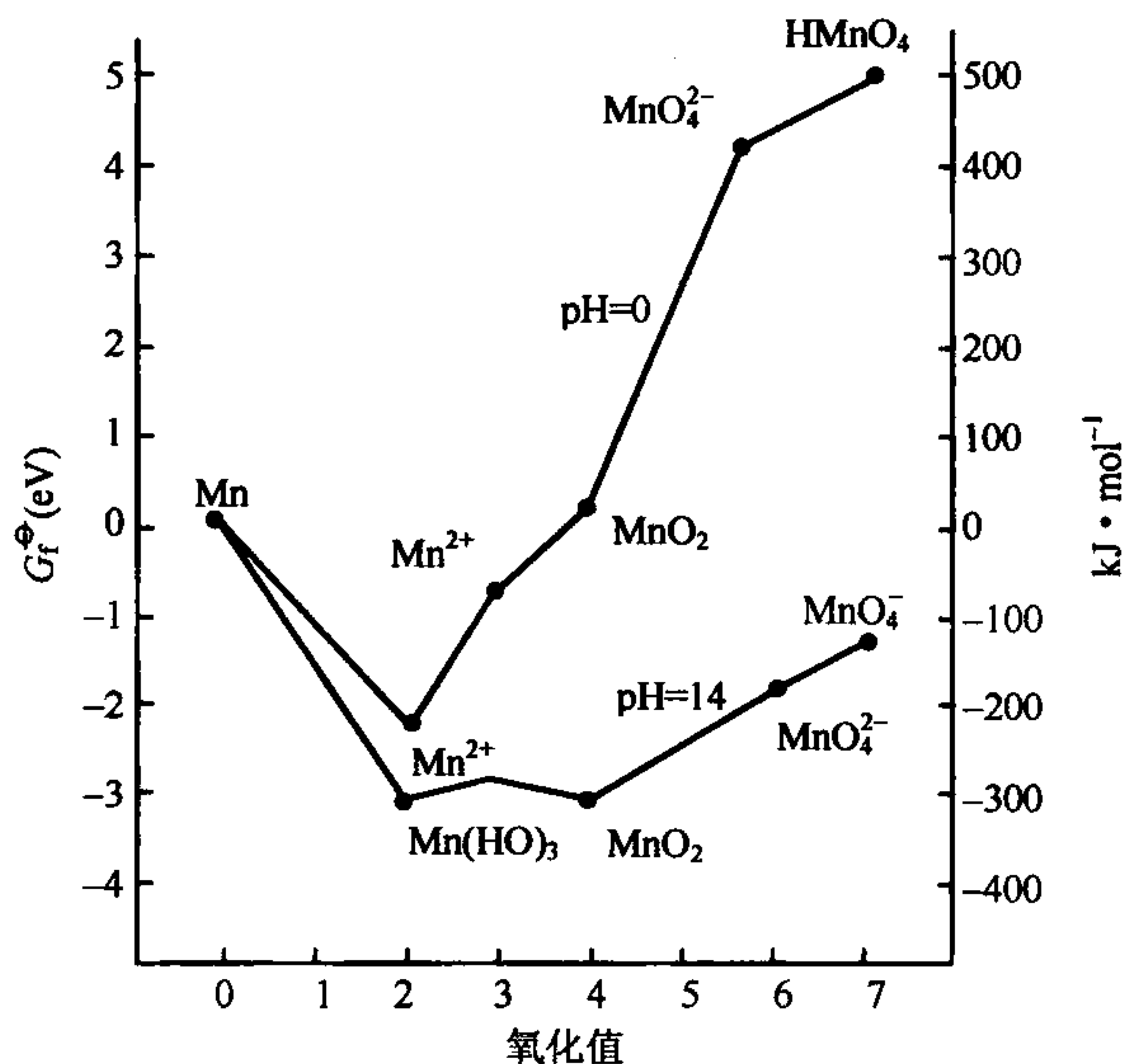


图 4.1 锰的自由能-氧化态图

(注意在此假定基础上计算出来的标准生成自由能并非各氧化态时的绝对值,仍然是相对值,只是为了使生成自由能与反应的自由能变化在符号上有所区别,省略了差值符号  $\Delta$ )。例如,锰元素有多种氧化态存在,其各相邻氧化态间的电极电势可从物理化学手册中查得,然后转化为各氧化态时的标准生成自由能  $G_f^\ominus$ ,再以氧化态( $n$ )为横坐标, $G_f^\ominus$ 为纵坐标,获得自由能-氧化态图(如图 4.1)。

从  $G_f^\ominus - n$  图可以判断该元素各种氧化态在水溶液中的相对稳定性,可以判断该元素的何种氧化态会发生歧化反应,可以计算出歧化反应的平衡常数。例如图 4.2 所示,在酸性介质中,  $MnO_4^{2-}$  位于连接  $MnO_4^-$  和  $MnO_2$  的联线的上方,是热力学不稳定的氧化态,能发

生歧化反应,以降低自由能。随着歧化反应的进行, $G_r^\ominus$  值垂直下降,与连接  $\text{MnO}_4^-$  和  $\text{MnO}_2$  的连线相交于  $y$ ,表示两组电对的斜率趋于相等,达成平衡。图 4.2 中各线所示斜率的大小和正负可以形象地判断氧化还原反应发生的方向和趋势,这是因为  $\Delta_r G_m^\ominus = -n\varphi^\ominus$  (当  $\Delta_r G_m^\ominus$  以电子伏特为单位时,1 F 在数值上相当于 1), $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $n$  为一次函数式, $\varphi^\ominus$  相当于斜率  $k$  值,而  $\varphi^\ominus$  的大小及正负均受  $\Delta_r G_m^\ominus$  所支配。

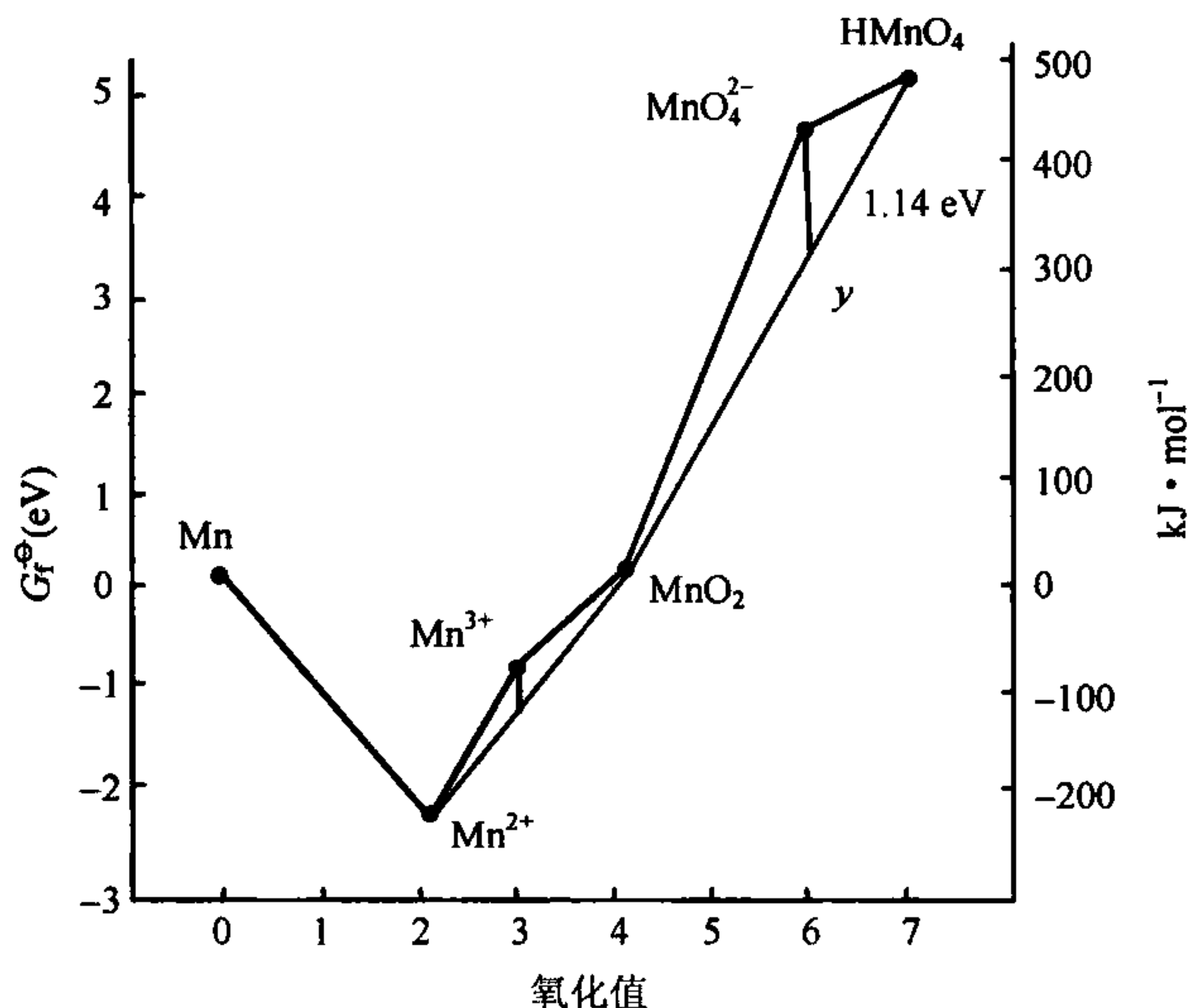
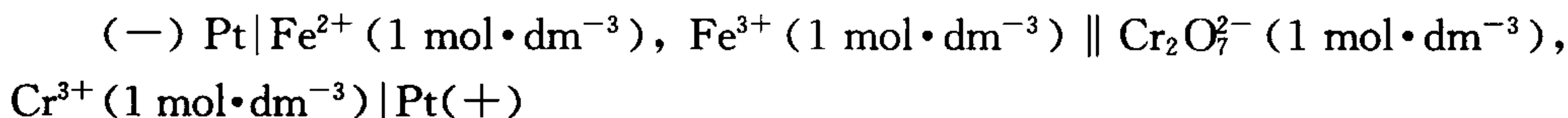


图 4.2 锰的自由能-氧化态图(pH=0)

#### 4.4 化学电源与电解

化学电源是实用的原电池。电池可用电池符号来表示。按照惯例,一般将负极写在左边,正极写在右边,凡是两相间有接界面,用一竖线(也可用逗号)分开,两电极相连的盐桥以平行竖线( || )表示。例如由  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与  $\text{FeSO}_4$  组成的原电池可表示为



有一种体积小、电压恒稳、长时间内能不断产生微小电流的汞电池的电池符号表示为



电解是借助直流电通过电解质溶液而发生化学反应的过程。在电解池中,与电源正极相连的电极称为阳极,在阳极上发生氧化反应;与电源负极相连的电极称为阴极,在阴极上发生还原反应。要使电解过程正常进行,通常要给电解槽施加一定电压,称为槽电压。这是因为当外加电压比较小时,电路中几乎没有电流通过。当电压增大到一定数值时,则电流突然增大(如图 4.3 所示),几乎以直线上升,将直线外推到与电压横坐标相交的一点( $I=0$ ), $E$  值即为维持电解正常进行的最小电压,通常称为分解电压。实验测得的分解电压总要比理论上计算出的分解电压大,这是由于电极的极化引起的。额外部分的电压称为超电压。影响电解产物的主要因素有正、负离子的标准电极电势,离子的浓度和电极材料。由于影响电解产物的因素比较复杂,有些电解产物要通过实验来确定,不可一概而论。

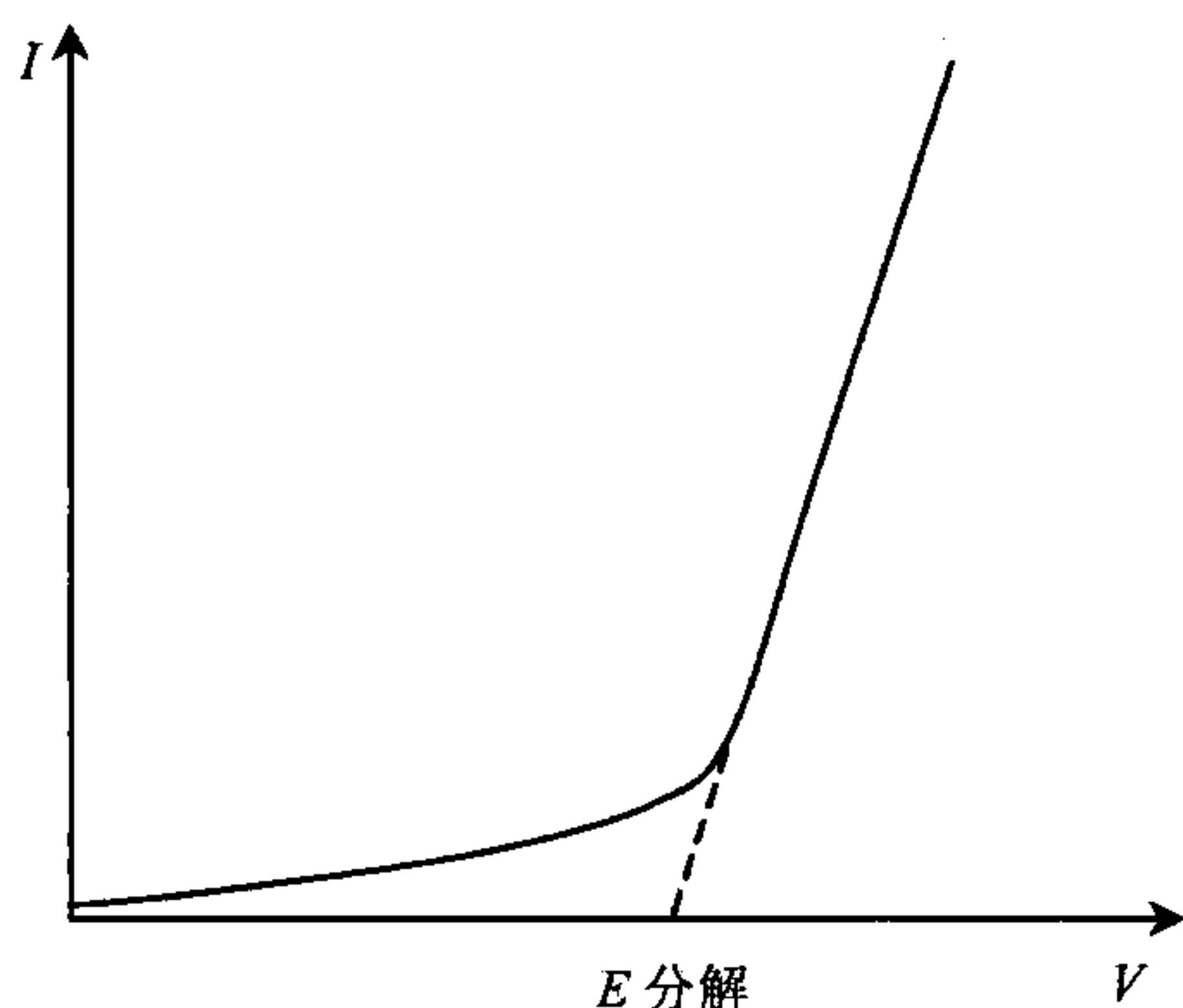
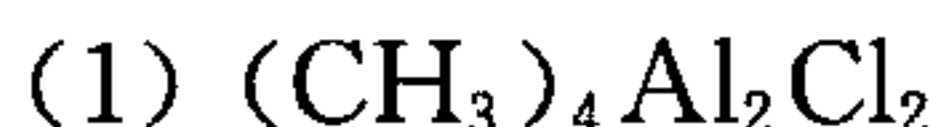


图 4.3 电流-电压曲线

实验测得的分解电压总要比理论上计算出的分解电压大,这是由于电极的极化引起的。额外部分的电压称为超电压。影响电解产物的主要因素有正、负离子的标准电极电势,离子的浓度和电极材料。由于影响电解产物的因素比较复杂,有些电解产物要通过实验来确定,不可一概而论。

## 例 题

**【例 1】** 写出下列各物种中,金属元素的氧化数:



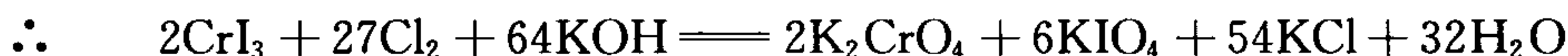
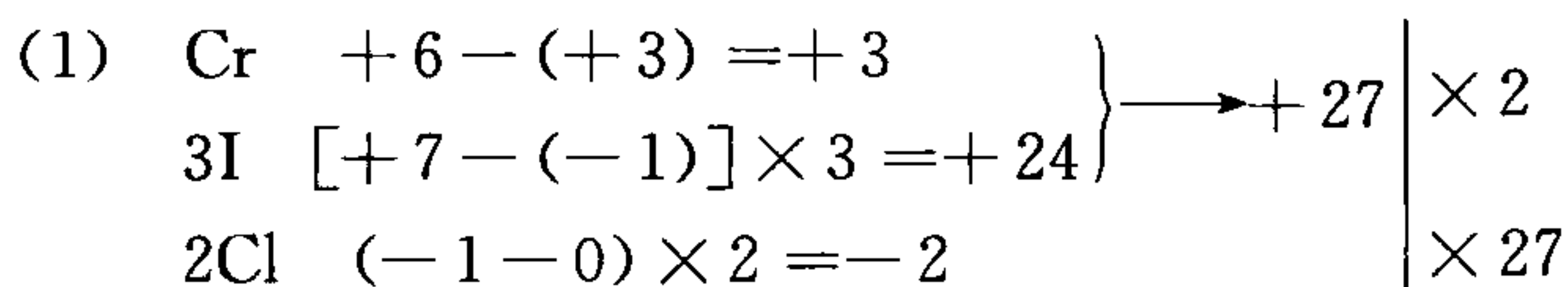
**解答** (1) 中 Al 的氧化数为 +3, 当  $\text{CH}_3$  作为配体时, 其氧化数为 -1, 看做  $\text{CH}_3^-$  (提供两个电子); (2) 中 Fe 的氧化数为 0, CO 为中性分子, 氧化数为 0, H 作为配体时, 其氧化数为 -1, 看做  $\text{H}^-$ ; (3) 中 Mn 的氧化数为 -1, 对于 NO 而言, 是一个三电子配体, 把它看做  $\text{NO}^+$  与 CO 是等电子体而提供两个电子; (4) 中 Co 的氧化数为 +1,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  作为配体时, 应看做  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$  而提供偶数个电子, 所以  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  的氧化数为 -1。

从这个例子中, 我们可以看到在配合物中一些配体的氧化数比较特殊, 使得中心金属元素的氧化数与其在简单化合物中不同。

**【例 2】** 配平下列反应式



解答

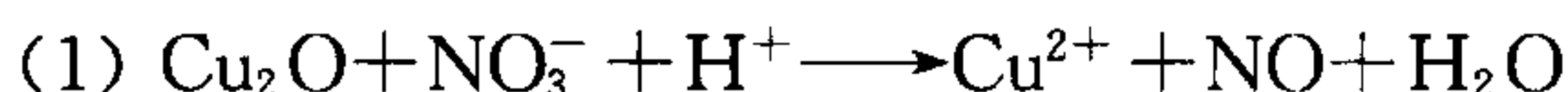


之所以能获得最小公倍数 54, 是因为考虑了 1 个 Cr 原子和 3 个 I 原子的氧化数的总升高值以及 2 个 Cl 原子的氧化数的总降低值的结果。

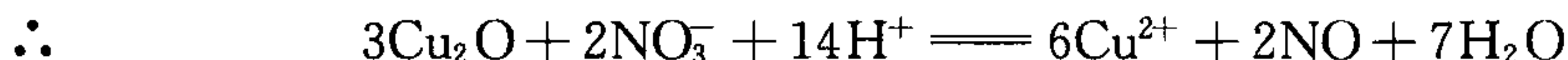
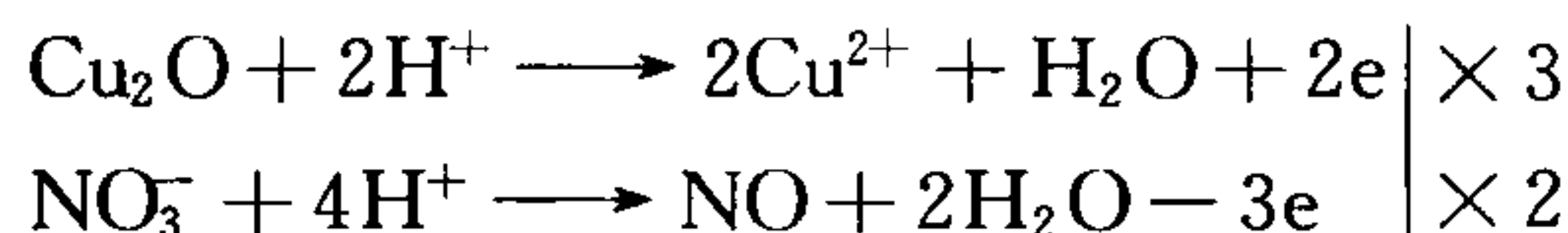
(2) 是涉及有机分子的氧化还原反应式配平, 可用这样简单的方法: 当乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 被氧化成醋酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 时, 比较这两个分子, 乙醇分子添加 1 个氧原子, 去掉 2 个氢原子, 即得醋酸, 这 2 个氢原子也要消耗 1 个氧原子, 所以每个乙醇分子需要 2 个氧原子, 也就是相当于给出 4 个电子, 故



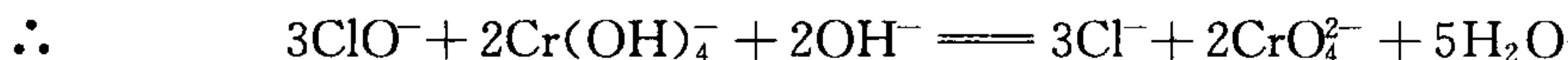
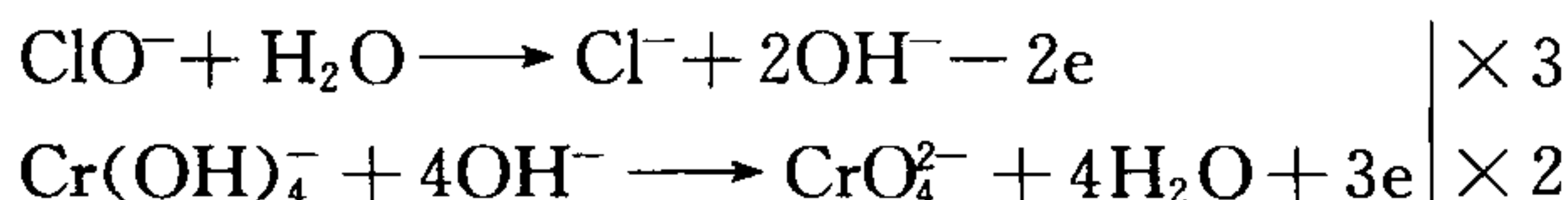
**【例 3】** 配平下列离子反应式



解答 (1)

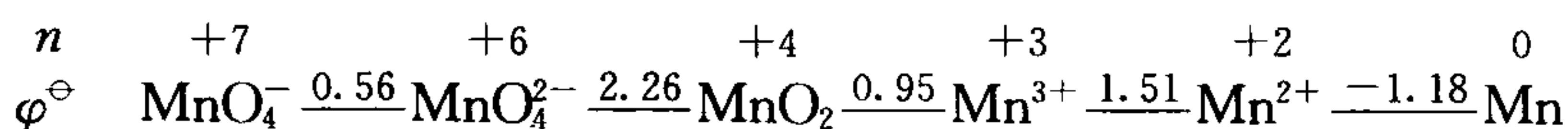


(2) 从一些离子团的存在形式, 如  $\text{ClO}^-$  存在于碱性介质中,  $\text{HClO}$  存在于酸性介质中, 可以判断该反应在碱性介质中进行



从这两种溶液中发生的氧化还原反应配平来看, 根据配平需要,  $\text{H}^+$  (或  $\text{OH}^-$ ) 可以出现在反应物一侧, 也可以出现在生成物一侧, 甚至还会有  $\text{H}^+$  (或  $\text{OH}^-$ ) 与  $\text{H}_2\text{O}$  出现在同一侧。另外为了快捷、准确地添加介质, 抓住氧化剂和还原产物 (或者还原剂与氧化产物) 之间原子 (特别是氧原子) 的差别。例如在碱性介质中, 氧化剂比其还原产物的氧原子数多, 必须添加  $\text{H}_2\text{O}$  而生成  $\text{OH}^-$  来配平半反应, 其他情况类推。

**【例 4】** 计算在酸性条件下, 各氧化态的锰的物种的标准生成自由能:







根据

$$\Delta G^{\ominus} = -nF\varphi^{\ominus} \text{ 得}$$

$$\Delta G^{\ominus} = G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}) - G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{2+}) = -nF\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\ominus} = -2F \times (-1.18)$$

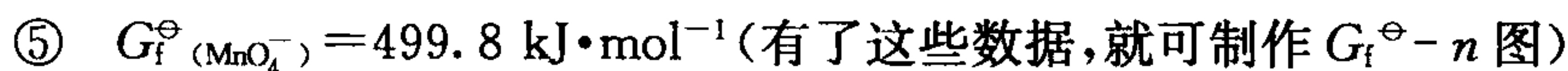
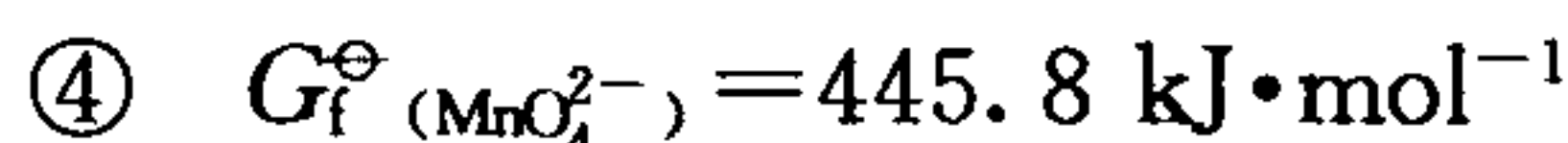
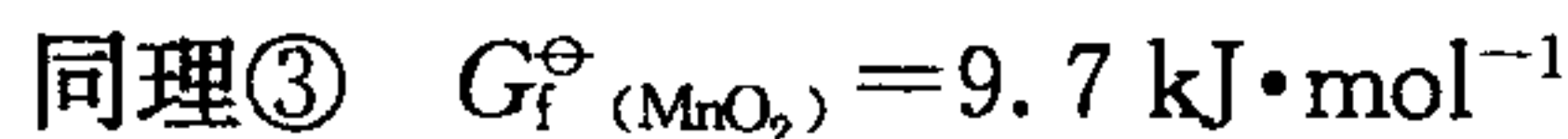
$$0 - G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{2+}) = 227.7 \quad \therefore \Delta G_{\text{f}}^{\ominus} = -227.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



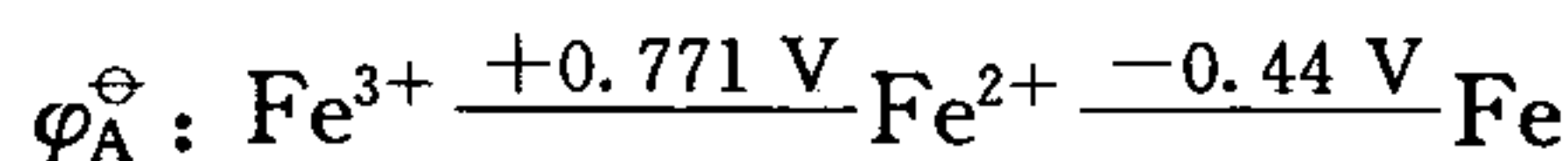
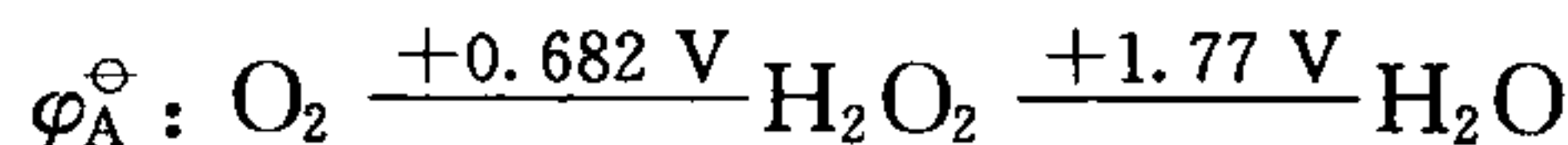
$$\Delta G^{\ominus} = G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{2+}) - G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{3+}) = -F \times 1.51$$

$$-227.7 - G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{3+}) = -145.7$$

$$\therefore G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{3+}) = -227.7 + 145.7 = -82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

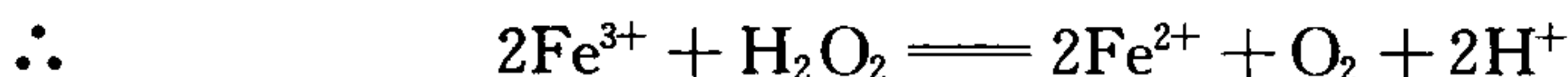


【例 5】用反应式表明  $\text{Fe}^{3+}$  能够催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解,已知:



解答 ∴

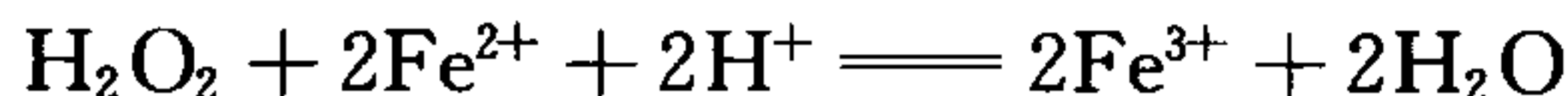
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} > \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^{\ominus}$$



又 ∴

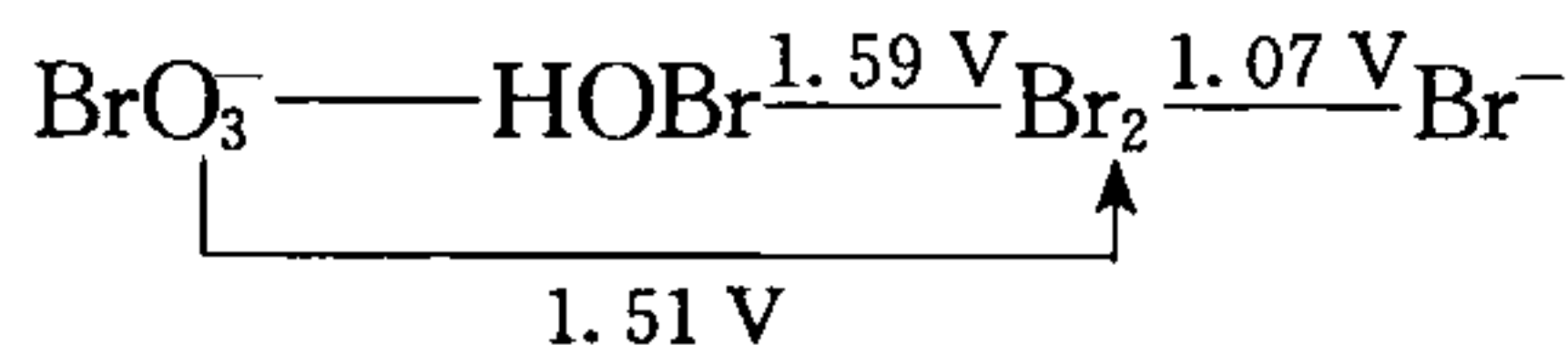
$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} > \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus}$$

∴



故  $\text{Fe}^{3+}$  能够催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解。

【例 6】pH=0 时,有如下电位图



(1) 计算  $\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{HOBr}}^{\ominus}$

(2) 当各物质浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,上图中哪种物种可歧化?

(3) 写出歧化反应方程式

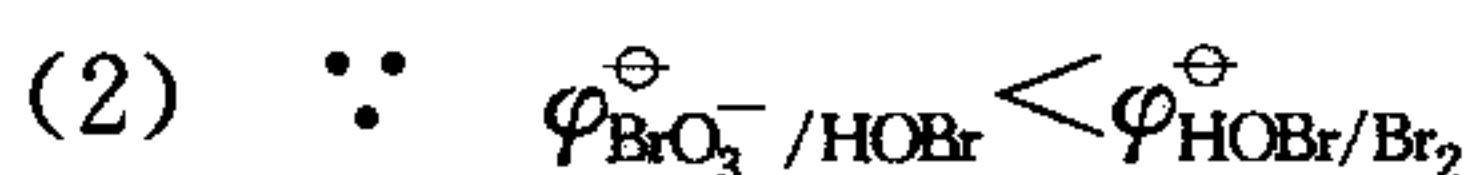
解答 (1) 由  $\varphi^{\ominus} = \frac{n_1\varphi_1^{\ominus} + n_2\varphi_2^{\ominus}}{n_1 + n_2}$ , 得

$$\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^{\ominus} = \frac{4 \times \varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{HOBr}}^{\ominus} + \varphi_{\text{HOBr}/\text{Br}_2}^{\ominus}}{4 + 1}$$

∴

$$\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{HOBr}}^{\ominus} = \frac{5 \times \varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^{\ominus} - \varphi_{\text{HOBr}/\text{Br}_2}^{\ominus}}{4}$$

$$= \frac{5 \times 1.51 - 1.59}{4} = 1.49 \text{ (V)}$$

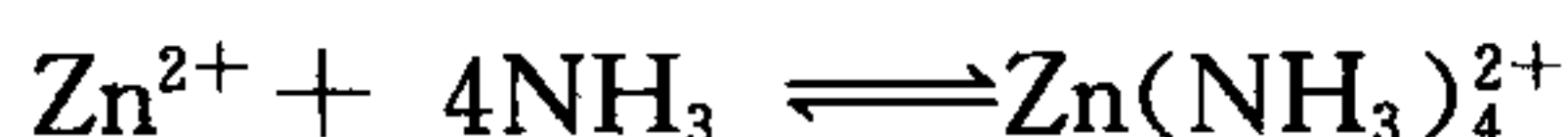


$\therefore$  HOBr 会发生歧化反应



**【例 7】**某原电池的正极为铜片,浸泡在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{CuSO}_4$  溶液中,不断通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体使之饱和(饱和  $\text{H}_2\text{S}$  溶液浓度为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ );其负极为 Zn 片,浸泡在  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{ZnSO}_4$  溶液中,通入  $\text{NH}_3$  气体,使  $\text{NH}_3$  的浓度为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时为止。两溶液用盐桥相连后,测得电池电动势为  $0.86 \text{ V}$ ,求  $\text{CuS}$  的  $K_{\text{sp}}$ 。(已知:  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.34 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.763 \text{ V}$ ;  $\text{H}_2\text{S}: K_{\text{a}_1} = 1.1 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\text{a}_2} = 1.0 \times 10^{-14}$ ;  $\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $K_{\text{f}} = 2.9 \times 10^9$ )

**解答** 设负极中  $[\text{Zn}^{2+}]$  为  $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



若  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  不离解

平衡时

$$K_{\text{f}} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0.1 - x}{x(0.1 + 4x)^4}$$

$$\because K_{\text{f}} \gg 1, \text{ 则 } x \ll 1 \quad \therefore \begin{aligned} 0.1 - x &\approx 0.1 \\ 0.1 + 4x &\approx 0.1 \end{aligned}$$

解得  $[\text{Zn}^{2+}] = x \approx \frac{0.1}{K_{\text{f}}(0.1)^4} = 3.45 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

由能斯特方程得

$$\begin{aligned} \varphi_- &= \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}] \\ &= -0.763 + \frac{0.0592}{2} \lg(3.45 \times 10^{-7}) = -0.954 \text{ (V)} \end{aligned}$$

同样

$$\varphi_+ = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

故电动势

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varphi_+ - \varphi_- \\ &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] - (-0.954) \end{aligned}$$

即  $0.34 + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] + 0.954 = 0.86$

解得  $[\text{Cu}^{2+}] = 2.18 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

由于生成了 CuS, 正极中的  $[\text{Cu}^{2+}]$  离子浓度由原来的  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  降为  $2.18 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 这说明发生反应:  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}^+$  后, 溶液中的  $[\text{H}^+]$  增加了  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 进而抑制着溶液中的  $\text{S}^{2-}$  离子的浓度。

由  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$  得

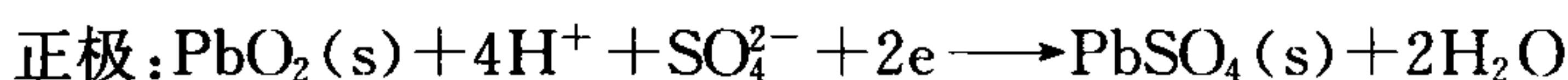
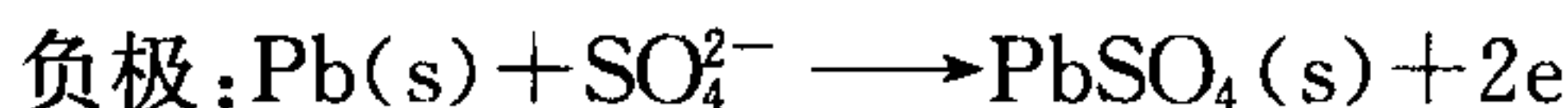
$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] &= \frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14} \times 0.1}{(0.20)^2} \\ &= 2.75 \times 10^{-21} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{CuS 的 } K_{\text{sp}} &= [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.94 \times 10^{-15} \times 2.75 \times 10^{-21} \\ &= 5.34 \times 10^{-36} \end{aligned}$$

**【例 8】** 铅蓄电池是常用的充电电池, 它的一个电极填充海绵铅, 另一个电极填充  $\text{PbO}_2$ , 介质为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。若电池起始时的电动势为  $2.05 \text{ V}$ , 试求介质  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度。(已知  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus = -0.126 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\ominus = 1.455 \text{ V}$ ,  $K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4} = 1.0 \times 10^{-8}$ , 视硫酸完全电离)

**解答** 铅蓄电池放电时, 两极发生如下化学反应



由能斯特方程得

$$\varphi_- = \varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{Pb}^{2+}] \quad (1)$$

而  $K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ , 即  $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$  (2)

(2) 代入(1), 得

$$\begin{aligned} \varphi_- &= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \\ \varphi_+ &= \varphi_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = \varphi_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \end{aligned} \quad (3)$$

(2) 代入(3), 得

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= \varphi_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}} \\ \therefore \varepsilon &= \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]}{K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}} - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus - \frac{0.0592}{2} \lg \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \end{aligned}$$

$$= \varphi_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]^2}{K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}^2} \quad (4)$$

设 介质  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则  $[\text{H}^+] = 2x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

把已知数据代入(4)式, 得

$$1.455 - (-0.126) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[2x]^4 x^2}{(1.0 \times 10^{-8})^2} = 2.05$$

解得  $x \approx 0.593 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

即介质  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.593 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

**【例 9】** 已知  $\text{pH}=0$  时,  $\varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+}^{\ominus} = +0.60 \text{ V}$

$\text{pH}=14$  时,  $\varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3}^{\ominus} = -0.13 \text{ V}$

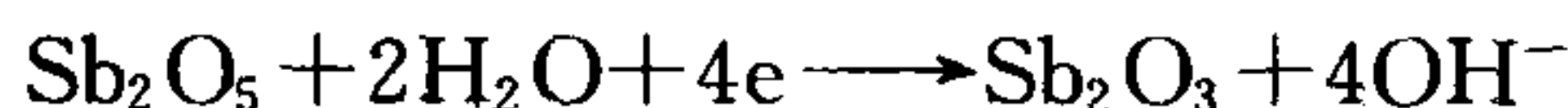
试求 (1)  $298 \text{ K}$  时,  $K_{\text{sp}, \text{SbO}(\text{OH})}$ ;

(2)  $298 \text{ K}$  时,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  饱和溶液的  $\text{pH}$ 。

解答  $\text{pH}=0$  时, 电极反应为



$\text{pH}=14$  时, 电极反应为:



由能斯特方程可得, 随  $\text{pH}$  的变化, 它们的电极电势为

$$\varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+}^{\ominus} = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{SbO}^+]^2}$$

$$\varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3}^{\ominus} = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^4}$$

当  $\varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+}^{\ominus} = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3}^{\ominus}$  时, 则

$$\varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{SbO}^+]^2} = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^4}$$

即 
$$\frac{0.0592}{4} \lg \frac{[\text{H}^+]^6 [\text{OH}^-]^4}{[\text{SbO}^+]^2} = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3}^{\ominus} - \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+}^{\ominus}$$

再由  $\text{SbO}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{SbO}^+ + \text{OH}^-$ , 得

$$K_{\text{sp}, \text{SbO}(\text{OH})} = [\text{SbO}^+][\text{OH}^-]$$

代入上式, 得

$$\frac{0.0592}{4} \lg \frac{K_w^6}{K_{\text{sp}, \text{SbO}(\text{OH})}^2} = -0.13 - 0.60$$

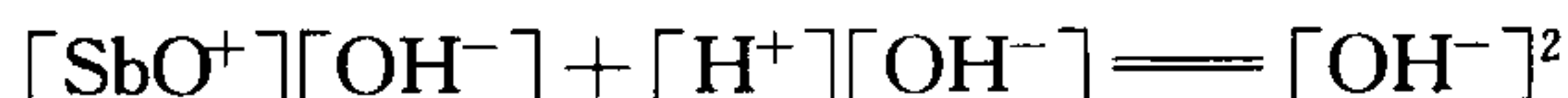
解得  $K_{\text{sp}, \text{SbO}(\text{OH})} = 4.59 \times 10^{-18}$

(2) 在饱和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  溶液中, 存在  $\text{SbO}^+$ 、 $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子, 根据电荷平衡, 得

$$[\text{SbO}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

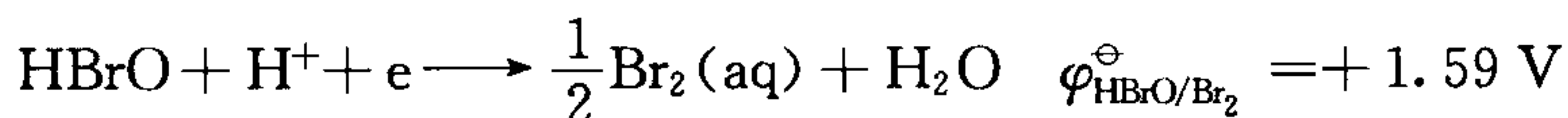
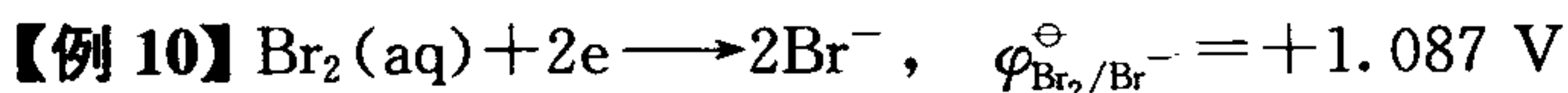


上面的等式两边同乘以 $[\text{OH}^-]$ ,得



$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w + K_{\text{sp}}} \approx \sqrt{K_w} = 10^{-7}$$

即 298 K 时,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  饱和溶液的 pH 为 7。



计算: 当  $\text{pH}=3.0$  时, 溴水中  $\text{Br}_2$  的浓度(溶液的酸性由  $\text{Br}_2$  与水反应产生)

**解答**



$$\therefore K = \frac{[\text{H}^+][\text{Br}^-][\text{HBrO}]}{[\text{Br}_2]}$$

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{[\text{H}^+][\text{Br}^-][\text{HBrO}]}{[\text{Br}_2]} \\ &= \frac{1 \times (1.087 - 1.59)}{0.059} = -8.525 \end{aligned}$$

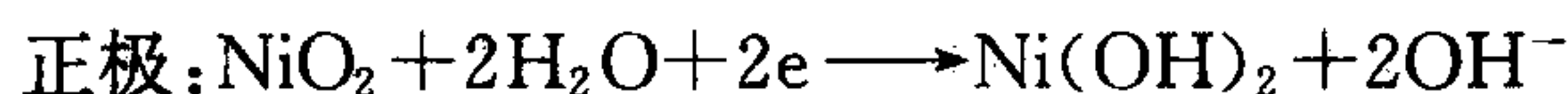
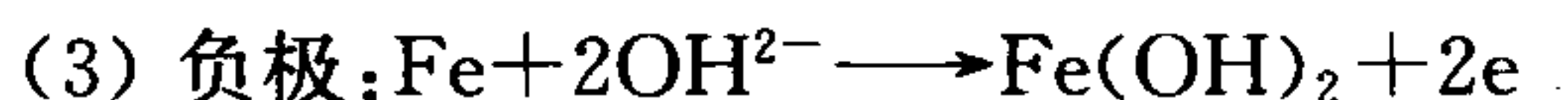
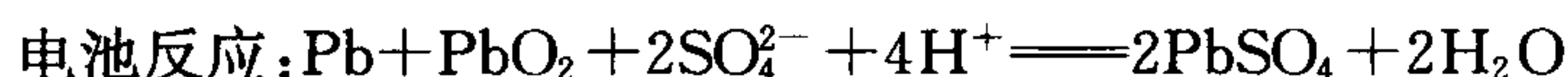
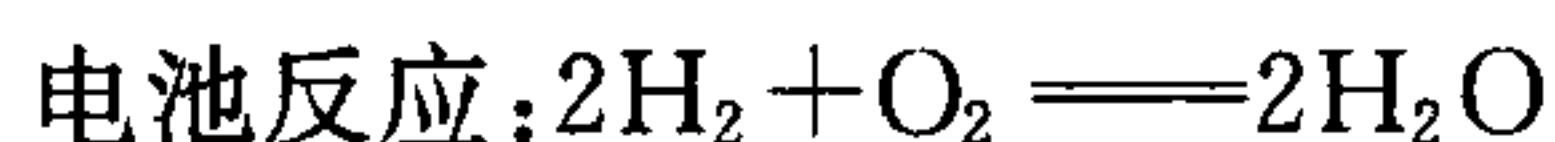
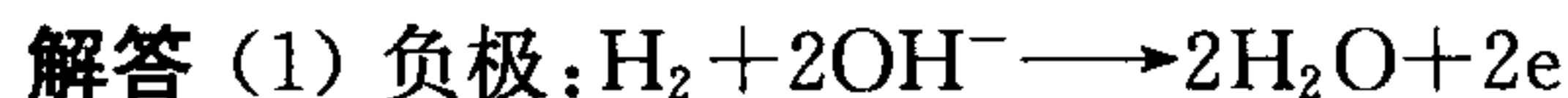
由于  $\text{HBrO}$  的  $K_a \ll 1$ , 所以,  $\text{HBrO}$  的电离可以忽略。平衡时  $[\text{Br}^-] = [\text{HBrO}] + [\text{BrO}^-] \approx [\text{HBrO}]$

故当  $\text{pH}=3$  时,  $[\text{H}^+] = [\text{Br}^-] = [\text{HBrO}] = 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

$$\therefore \lg \frac{(10^{-3})^3}{[\text{Br}_2]} = -8.525$$

解得  $[\text{Br}_2] = 0.335 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

**【例 11】** 试写出(1)燃料电池(在碱性介质中);(2)铅蓄电池;(3)爱迪生碱性蓄电池的电极反应式和电池反应式。

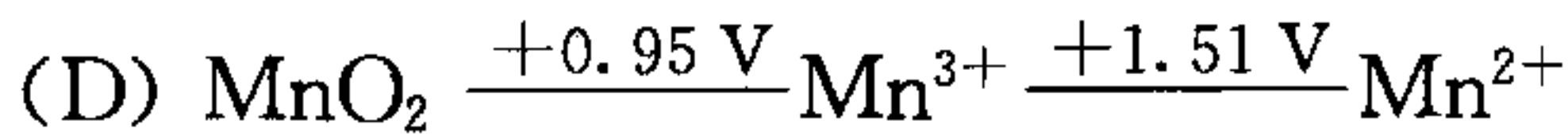


## 习 题

### 一、选择题

- 对 Ag-Zn 电池,  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{Ag}^+(1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Ag}$ , 其中  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.763\text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} = +0.799\text{ V}$ , 该电池的自由能变化值为( )。  
 (A)  $-301.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (B)  $+301.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 (C)  $+202.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (D)  $-117.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 已知某氧化剂  $\text{XO}(\text{OH})_2^+$  可被  $\text{SO}_2$  还原到低价状态, 若还原含  $2.4\times 10^{-3}\text{ mol}$  的  $\text{XO}(\text{OH})_2^+$  的溶液至低价态, 需用去  $30\text{ cm}^3$ 、 $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液, 那么 X 元素的最终氧化态是( )。  
 (A) +1 (B) -1 (C) 0 (D) +2
- 已知  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} = +1.77\text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^{\ominus} = +0.68\text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{HOCl}/\text{Cl}_2}^{\ominus} = +1.63\text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = +1.36\text{ V}$ , 则  $\text{Cl}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性介质中反应的平衡常数为( )。  
 (A)  $10^{4.75}$  (B)  $10^{23.0}$  (C)  $10^{32.2}$  (D)  $10^{37.0}$
- 某一原电池的一个电极发生如下反应  

$$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$$
 此反应发生在( )。  
 (A) 阳极 (B) 阴极 (C) 外加电极 (D) 阳、阴两极
- 已知:  $\varphi_{\text{ClO}_3^-/\text{HClO}}^{\ominus} = 1.43\text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2}^{\ominus} = 1.21\text{ V}$ , 则  $\varphi_{\text{HClO}_2/\text{HClO}}^{\ominus}$  应为( )。  
 (A)  $0.22\text{ V}$  (B)  $1.32\text{ V}$  (C)  $1.65\text{ V}$  (D)  $2.64\text{ V}$
- 将一铂丝两端分别浸入含  $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Sn}^{2+}$  和  $0.001\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Sn}^{4+}$  离子的溶液中, 其电极电势是( )。  
 (A)  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2}$  (B)  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} - \frac{0.059}{2}$   
 (C)  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} + 0.059$  (D)  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} - 0.059$
- 从下列各电对判断, 中间氧化态的金属离子或酸根离子中, 不能发生歧化反应的是( )。  
 (A)  $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{+0.159\text{ V}} \text{Cu}^+ \xrightarrow{+0.52\text{ V}} \text{Cu}$   
 (B)  $\text{MnO}_4^- \xrightarrow{+0.564\text{ V}} \text{MnO}_4^{2-} \xrightarrow{+2.26\text{ V}} \text{MnO}_2$   
 (C)  $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{+0.77\text{ V}} \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-0.44\text{ V}} \text{Fe}$



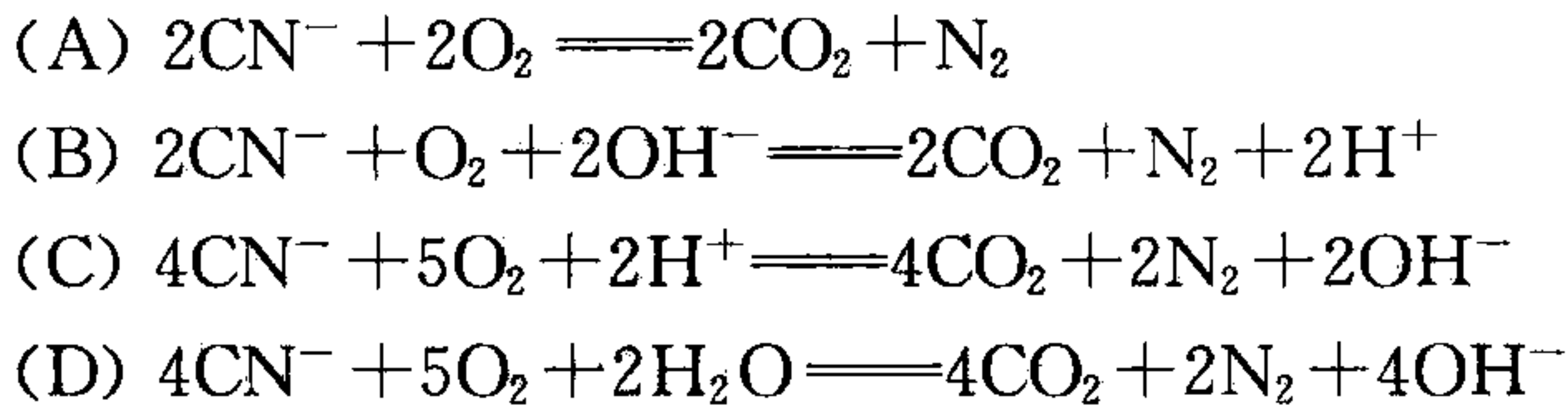
8. 下列各电对中,电极电势代数值最大的是( )。



9. 在配平后的  $\text{PbO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  的方程式中,  $\text{PbO}_2$  和  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  系数的总和是( )。



10. 下列的离子方程式中,正确的是( )。



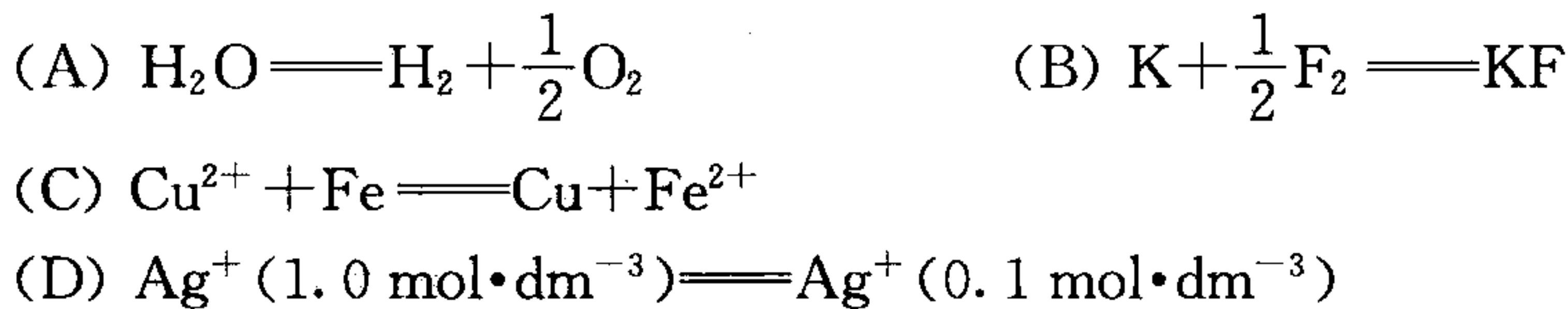
11. 已知某金属 M 在酸性条件下的电势图为



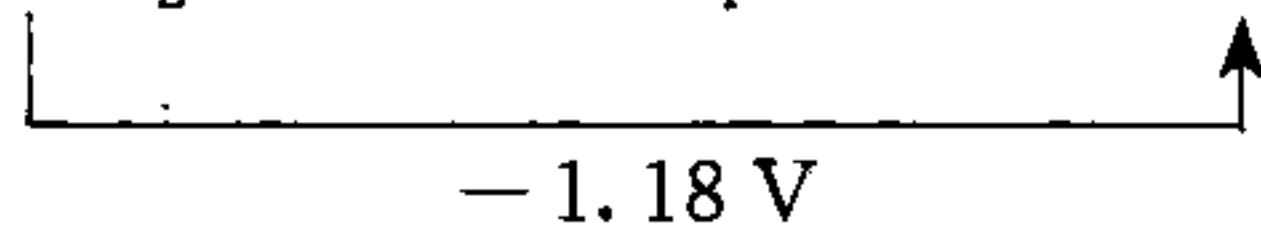
用  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HNO}_3$  与 M 反应,已知  $\varphi_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2}^\ominus = +0.94 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^\ominus = +0.99 \text{ V}$ ,则反应的产物是( )。



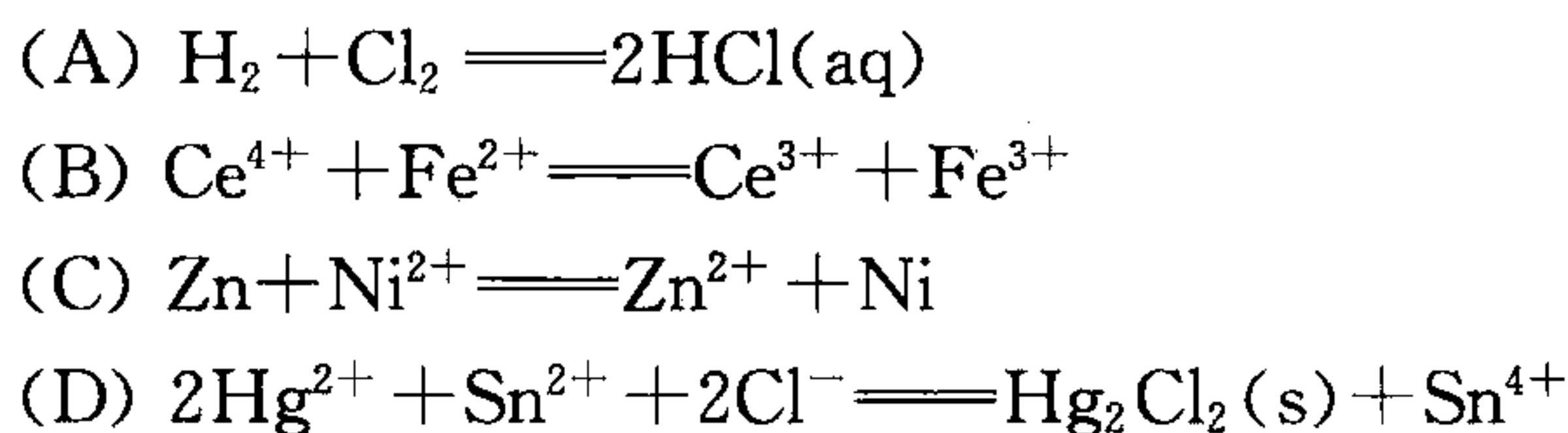
12. 当下列反应用于组成电池时,其电动势最大的是( )。



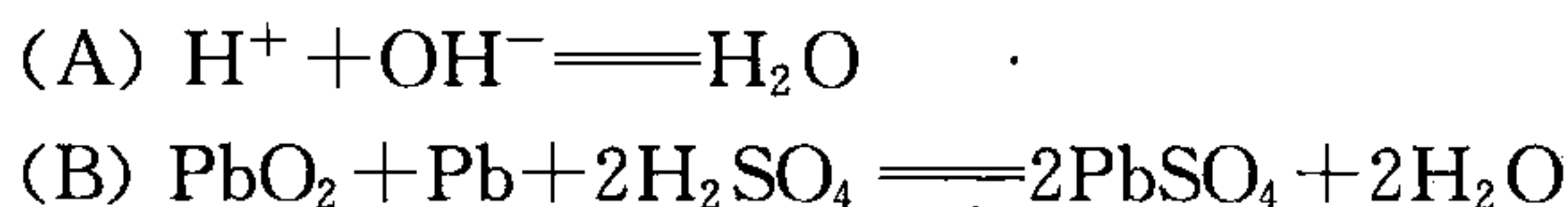
13. 根据电势图  $\text{H}_2\text{PO}_2^- \xrightarrow{-1.82 \text{ V}} \text{P}_4 \text{---} \text{PH}_3$ ,求得  $\varphi_{\text{P}_4/\text{PH}_3}^\ominus$  的值为( )。



14. 根据下列反应设计电池,不需用惰性电极的反应是( )。



15. 根据下列反应设计电池,常不用盐桥的是( )。



- (C)  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$   
 (D)  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$
16. 在酸性条件下,已知下列各电对的还原电势为  $\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^\ominus = +1.08 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{IO}^-}^\ominus = +1.14 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\ominus = +1.19 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^\ominus = +0.17 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = +0.53 \text{ V}$ ,若用亚硫酸盐还原  $\text{IO}_3^-$ ,其可能的还原产物为( )。
- (A)  $\text{IO}^-$             (B)  $\text{IO}_3^-$             (C)  $\text{I}_2$             (D)  $\text{I}^-$
17. 当溶液中  $\text{H}^+$  离子浓度增大时,氧化能力不增强的氧化剂是( )。
- (A)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$             (B)  $\text{O}_3$             (C)  $\text{NO}_3^-$             (D)  $\text{PbCl}_6^{2-}$
18. 对于  $\text{KClO}_3 \longrightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$  的歧化反应,氧化剂占该物质的物质的量之比( )。
- (A)  $\frac{2}{3}$             (B)  $\frac{1}{2}$             (C)  $\frac{3}{4}$             (D)  $\frac{1}{4}$
19.  $\text{pH}=14$  时,水作为氧化剂的半反应为( )。
- (A)  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$             (B)  $\text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$   
 (C)  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}^-$             (D)  $\text{H}_2\text{O} + \text{e} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$
20. 电解  $\text{K}_2\text{SO}_4$  流动的水溶液,阴阳两极产物分别是( )。
- (A)  $\text{H}_2, \text{O}_2$             (B)  $\text{KOH}, \text{H}_2$             (C)  $\text{H}_2, \text{KOH}$             (D)  $\text{O}_2, \text{H}_2$
21. 钢铁发生吸氧腐蚀时,正极上发生的电极反应是( )。
- (A)  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$             (B)  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Fe}$   
 (C)  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}^-$             (D)  $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$

## 二、填空题

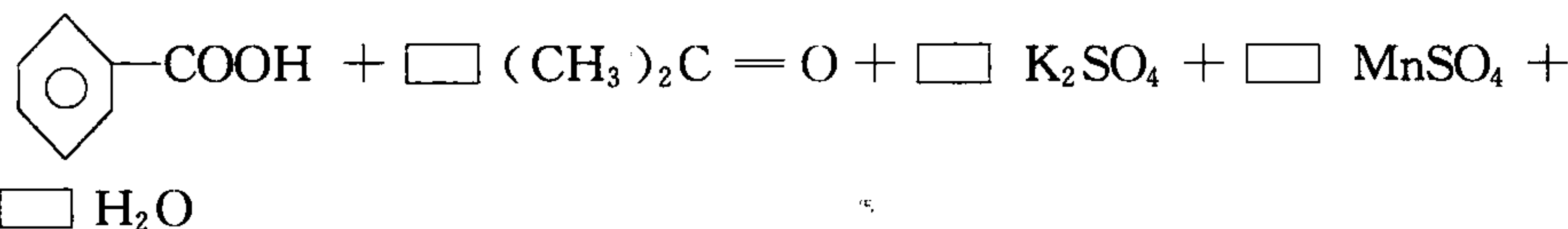
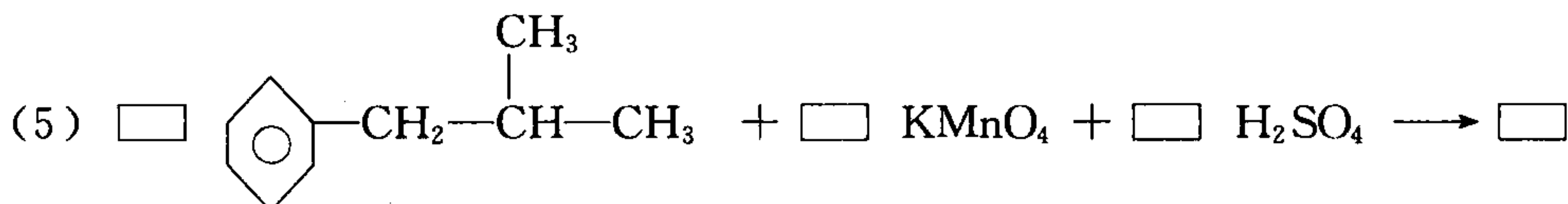
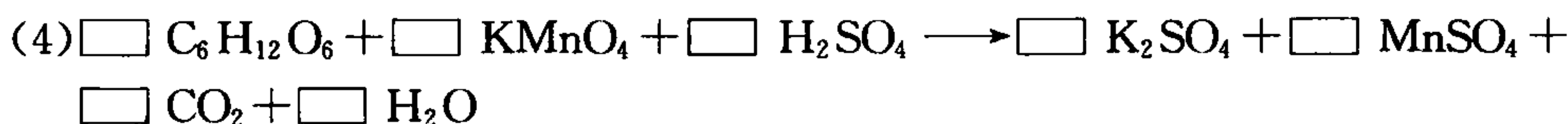
1. 写出下列指定元素在各自化合物中的氧化数(即每个配体均提供偶数个电子时,金属原子上所带的电荷):

- (1)  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , Re \_\_\_\_            (2)  $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8]^{4-}$ , Cr \_\_\_\_  
 (3)  $(\text{CH}_3)_3\text{WCl}_3$ , W \_\_\_\_            (4)  $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ , Mn \_\_\_\_  
 (5)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$ , Zr \_\_\_\_            (6)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ , Fe \_\_\_\_  
 (7)  $\text{KO}_2$ , O \_\_\_\_, K \_\_\_\_

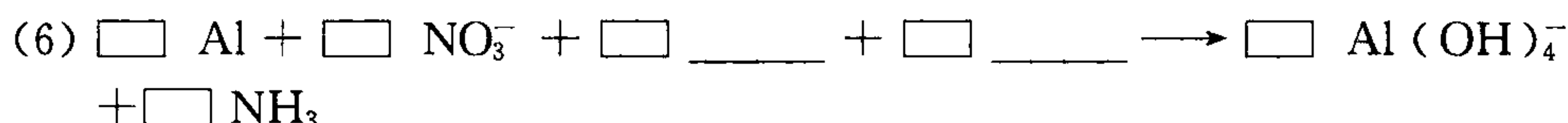
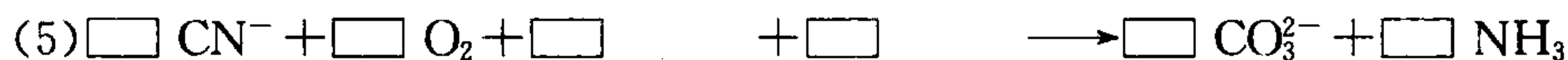
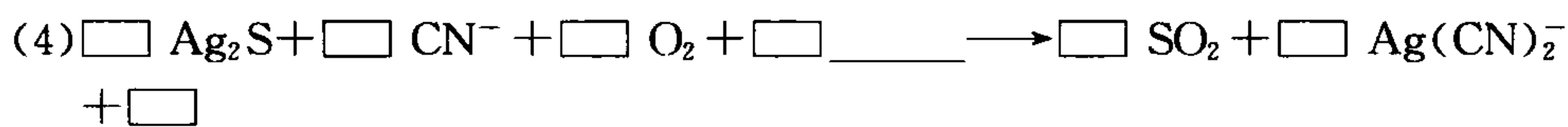
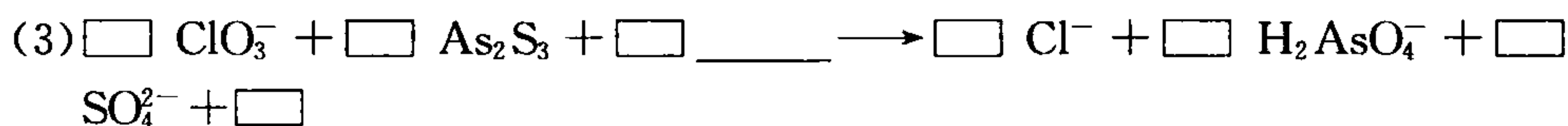
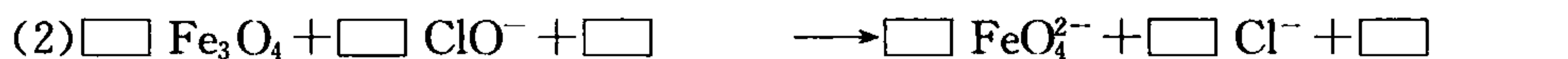
2. 在下列方框中,填写相应的数字:

- (1)  $\square \text{Cu}_2\text{S} + \square \text{HNO}_3 \longrightarrow \square \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \square \text{S} + \square \text{NO} + \square \text{H}_2\text{O}$   
 (2)  $\square \text{MoS}_2 + \square \text{O}_2 + \square \text{NaOH} \longrightarrow \square \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \square \text{Na}_2\text{SO}_4 +$





3. 在下列方框和空格中,填写相应的数字和介质:

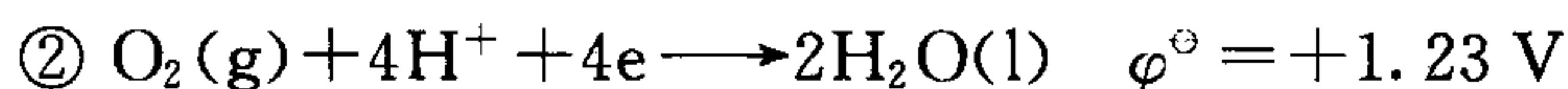
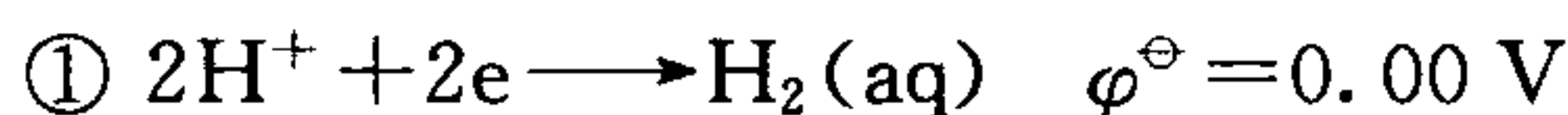


4. 已知  $\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^{\ominus} = +1.498 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}^{\ominus} = +1.00 \text{ V}$ , 由此可计算  $\text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^-$  的  $K_{\text{稳}}$  为 \_\_\_\_\_

5. 饱和甘汞电极是由 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ 组成, 其电极反应为 \_\_\_\_\_。

6. 已知银锌电池的电池符号为:  $\text{Zn(s)} | \text{ZnO(s)} | \text{KOH(aq, 40\%)} | \text{K}_2\text{ZnO}_2(\text{aq}) || \text{Ag}_2\text{O}_2 | \text{Ag(s)}$ , 其负极反应为 \_\_\_\_\_, 正极反应为 \_\_\_\_\_, 电池反应为 \_\_\_\_\_。

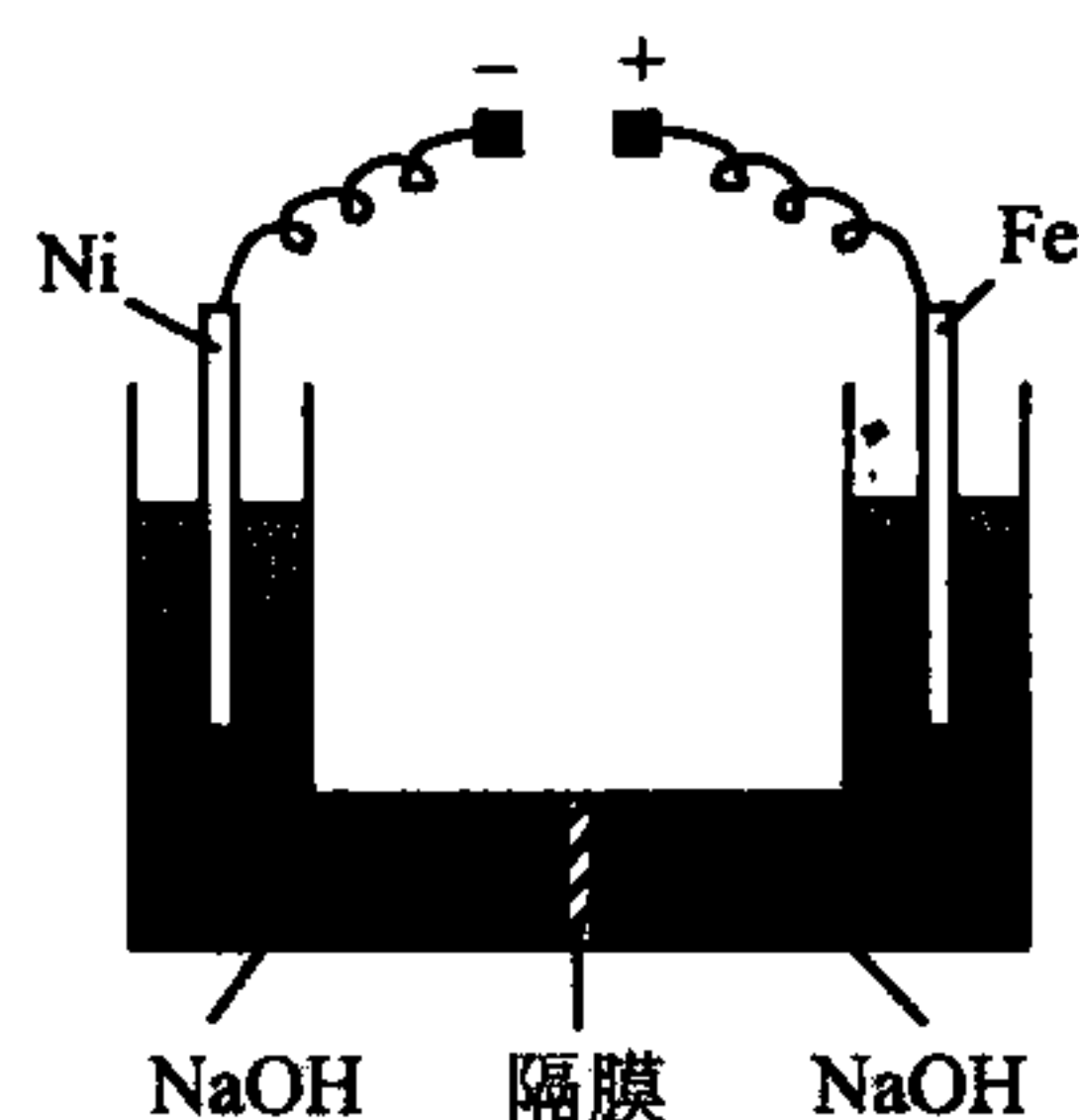
7. 在水的电势-pH 图中



位于②线上方的电对中的 \_\_\_\_\_, 必定与水发生反应, 生成 \_\_\_\_\_; 位于

①线下方的电对中的 \_\_\_\_\_ 必定与水发生反应, 生成 \_\_\_\_\_。

8. 近年来研究指出高铁酸盐在能源、环境保护等方面有着广泛的应用。我国学者提出在浓 NaOH 溶液中用电化学法制备高铁酸盐。试验装置如图所示。在电解过程中阳极上发生的电极反应为\_\_\_\_\_，阴极上发生的电极反应为\_\_\_\_\_，总电解反应方程式为\_\_\_\_\_。电解一段时间后，在阳极上收集到气体为  $1.12 \text{ dm}^3$ ，在阴极上收集到气体为  $8.96 \text{ dm}^3$  (已换算成  $0^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$  标准状态)，那么获得的高铁酸盐的物质的量为\_\_\_\_\_，阳极区周围溶液的 pH \_\_\_\_\_ (升高、降低或不变)。



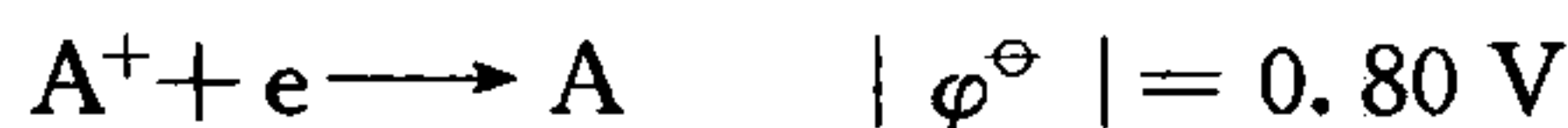
9. 已知钒的电势图如下： $V^{(V)} \xrightarrow{1.00 \text{ V}} V^{(IV)} \xrightarrow{0.31 \text{ V}} V^{(III)} \xrightarrow{-0.2 \text{ V}} V^{(II)} \xrightarrow{-1.5 \text{ V}} V^0$ ，又已知  $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\ominus = -0.76 \text{ V}$ ， $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^\ominus = +0.15 \text{ V}$ ， $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\ominus = +0.76 \text{ V}$ ，试把 Zn、 $Sn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  三种还原剂分别填入适当的空格中：

$V^{(V)}$  还原到  $V^{(II)}$  用\_\_\_\_\_； $V^{(V)}$  还原到  $V^{(III)}$  用\_\_\_\_\_， $V^{(V)}$  还原到  $V^{(IV)}$  用\_\_\_\_\_。

10. 一个电极反应电势的大小，首先是由该电极物质\_\_\_\_\_所决定的，其次物质的\_\_\_\_\_也有显著影响，其影响因素有：①\_\_\_\_\_，②\_\_\_\_\_，③\_\_\_\_\_，④\_\_\_\_\_。

### 三、问题与计算

- 实验测定  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HX 的氢电极和饱和甘汞电极构成电池的  $\epsilon$  为  $0.48 \text{ V}$ ，求 HX 的电离常数。 $(\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}^\ominus = 0.2412 \text{ V})$
- 半电池(A)是由金属片 A 浸在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $A^+$  离子溶液中组成，半电池(B)是由金属片 B 浸在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $B^{2+}$  离子溶液中组成。当半电池(A)和(B)分别与标准氢电极联接组成原电池，A 不溶解而 B 溶解，测得各半电池的电极电势为

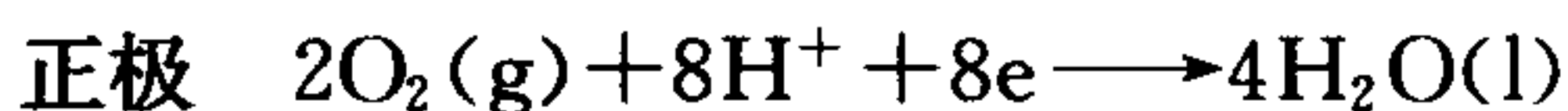
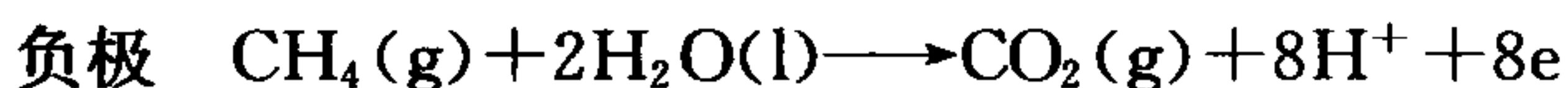


如果将半电池(A)和(B)联接在一起，组成一电池，向外电路不断提供电流，直到外电路电流为零，这时两个电极中金属离子浓度各为若干？

- 用碘量法测定铜含量时，在  $Cu^{2+}$  离子的溶液中，加入过量的 KI，使生成  $I_2$ ： $2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI + I_2$ ，再用标准的  $Na_2S_2O_3$  溶液滴定所生成的  $I_2$ ，求得铜的含量。但查表得  $\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^\ominus = +0.16 \text{ V}$ ， $\varphi_{I_2/I^-}^\ominus = +0.54 \text{ V}$ ，上述反应似乎不能

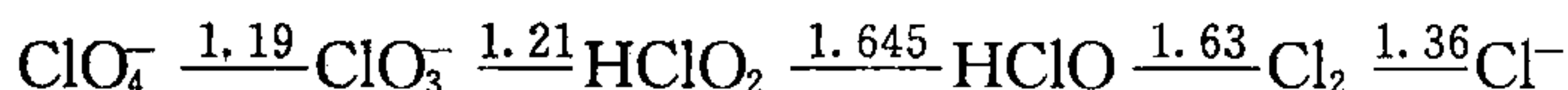
向右进行。试从  $K_{sp,CuI} = 1.0 \times 10^{-12}$ , 来说明碘量法测铜是可靠的方法。

4. 甲烷燃料电池:  $Pt|CH_4(g)|H^+ || H^+ |O_2|Pt$  的电极反应如下:



电池反应为  $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2H_2O(l)$ , 此反应的  $K = 1.00 \times 10^{44}$ , 试求该电池的电动势  $\epsilon^\ominus$ 。

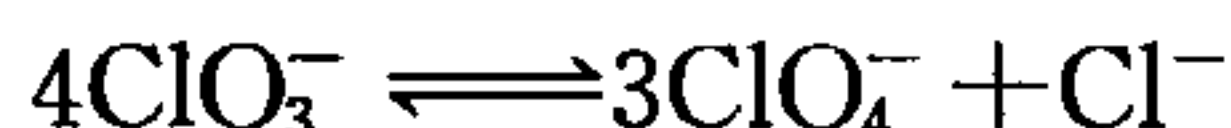
5. 在酸性条件下氯元素各氧化态的电势(V)为



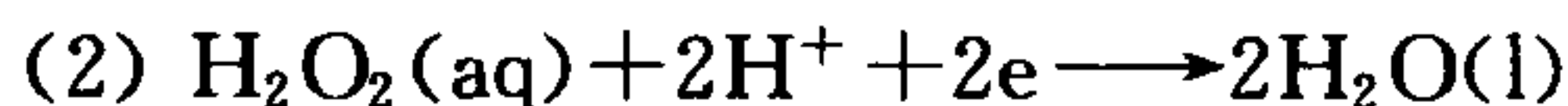
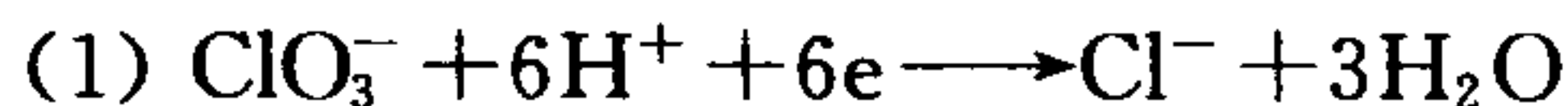
试计算:

- (1)  $ClO_3^- / Cl^-$  电对的电势

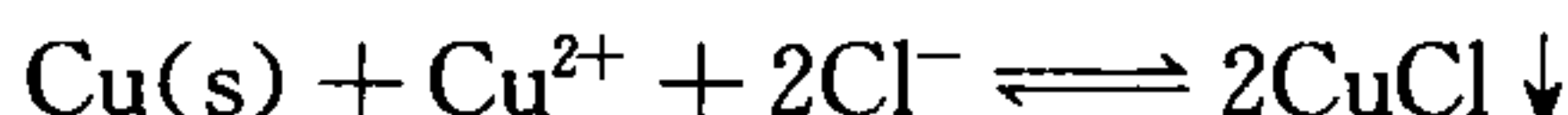
- (2) 下列反应的平衡常数(25 °C)



6. 利用  $\Delta_r G_m^\ominus$  值, 求下列电极反应的标准电极电势:



7. 制备氯化亚铜的反应的离子方程式如下:



若以  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $CuSO_4$  和  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $NaCl$  溶液等体积混合并加入过量的铜, 求反应达到平衡时,  $Cu^{2+}$  离子反应的完全程度(用百分率表示)。(已知:

$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^\ominus = 0.16 \text{ V}$ ,  $\varphi_{Cu^+/Cu}^\ominus = +0.52 \text{ V}$ ,  $K_{sp,CuCl} = 1.2 \times 10^{-6}$ )

8. 为了测量  $Pb(IO_3)_2$  的  $K_{sp}$ , 现用氢电极与铅电极组成原电池。氢电极浸入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的醋酸溶液中, 并且维持氢分压为  $1.8 \text{ atm}$ 。铅电极浸入  $0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $KIO_3$  溶液中, 该溶液与  $Pb(IO_3)_2$  固体接触。测得该电池的电动势为  $0.366 \text{ V}$ , 试计算  $Pb(IO_3)_2$  的  $K_{sp}$  值。(已知:  $K_{a,HAc} = 1.8 \times 10^{-5}$ ,  $\varphi_{H^+/H_2}^\ominus = 0.00 \text{ V}$ ,  $\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^\ominus = -0.13 \text{ V}$ , 该电池的氢电极为正极)

9. 为了回收废定影液中的银, 往往可以先用  $H_2S$  使废定影液中的银转化为  $Ag_2S$ , 再利用氰化氧化法把  $Ag_2S$  转化为  $Ag(CN)_2^-$ , 最后用锌还原法将  $Ag(CN)_2^-$  还原为金属银。试写出以上过程的化学反应方程式并计算这些反应的平衡常数。

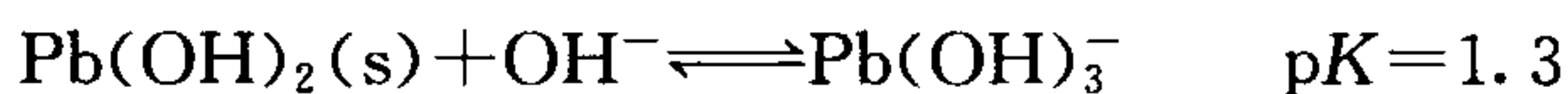
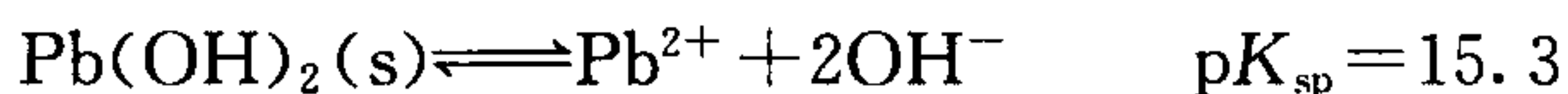
(已知:  $K_{a1,H_2S} = 9.1 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a2,H_2S} = 1.1 \times 10^{-12}$ ,  $K_{a2,H_2S_2O_3} = 2.5 \times 10^{-2}$ ,

$K_{f,Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = 2.9 \times 10^{13}$ ,  $K_{f,Ag(CN)_2^-} = 9.1 \times 10^{-8}$ ,  $K_{f,Zn(CN)_4^{2-}} = 5.0 \times 10^{16}$ ,  $K_{sp,Ag_2S}$

$= 6.0 \times 10^{-51}$ ,  $\varphi_{B,S/S^{2-}}^\ominus = -0.48 \text{ V}$ ,  $\varphi_{B,S/O_2/OH}^\ominus = +0.40 \text{ V}$ ,  $\varphi_{Zn^{2+}}^\ominus = -0.77 \text{ V}$ ,

$\varphi_{Pb^{2+}/Pb}^\ominus = -0.48 \text{ V}$ )

10. 已知  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\ominus} = -0.13 \text{ V}$



在一个含有  $\text{Pb}^{2+}$  为  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 Pb 电极中

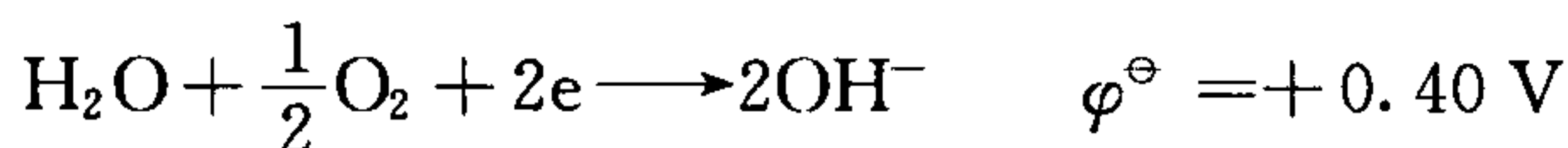
(1) 画出铅的各物种 pH 稳定区 (pH 支配区)

(2) 通过计算画出铅电极  $\varphi$  - pH 图并表示出各段的直线方程

(3) 计算  $\text{Pb(OH)}_3^- + 2\text{e} \longrightarrow \text{Pb} + 3\text{OH}^-$  的  $\varphi^{\ominus}$  值

11. 已知一过氧化氢水溶液重 3.479 g, 用 KI 和酸处理, 然后再用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定, 滴定终点时, 消耗了浓度为  $0.1635 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液  $2.678 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ , 试计算  $\text{H}_2\text{O}_2$  的原始百分比浓度。

12. 在常温常压下, 电解  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 阳极放出  $\text{O}_2(p^{\ominus})$ , 阴极放出  $\text{H}_2(p^{\ominus})$ , 利用



计算理论分解电势。若用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaOH 代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 理论分解电势是否相同?

## 习题参考答案

一、1. (A); 2. (C); 3. (B); 4. (A); 5. (C); 6. (B); 7. (C); 8. (A); 9. (A);  
10. (D); 11. (C); 12. (B); 13. (B); 14. (C); 15. (B); 16. (D); 17. (D); 18. (D);  
19. (D); 20. (A); 21. (C)。

二、1. (1) +3; (2) +2; (3) +6; (4) -3; (5) +3; (6) +2; (7)  $-\frac{1}{2}$ ; +1。

2. (1) 3; 16; 6; 3; 4; 8;

(2) 2; 9; 12; 2; 4; 6;

(3) 3; 40; 9; 13; 3; 20;

(4) 5; 24; 36; 12; 24; 30; 66;

(5) 5; 8; 12; 5; 5; 4; 8; 17。

3. (1) 4; 2;  $12\text{H}^+$ ; 1; 4;  $14\text{H}_2\text{O}$ ;

(2) 1; 5;  $6\text{OH}^-$ ; 3; 5;  $3\text{H}_2\text{O}$ ;

(3) 14; 3;  $18\text{H}_2\text{O}$ ; 14; 6; 9;  $24\text{H}^+$ ;

(4) 2; 8; 3;  $2\text{H}_2\text{O}$ ; 2; 4;  $4\text{OH}^-$ ;

(5) 2; 1;  $2\text{OH}^-$ ;  $2\text{H}_2\text{O}$ ; 2; 2;



(6) 8; 3;  $5\text{OH}^-$ ;  $18\text{H}_2\text{O}$ ; 8; 3。

4.  $2.10 \times 10^{25}$ 。

5.  $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$  饱和溶液;  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ 。

6.  $2\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 4\text{e} \longrightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Ag}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{Ag} + 4\text{OH}^-$ ;  
 $2\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{ZnO}$ 。

7. 氧化剂、氧气; 还原剂、氢气。

8.  $\text{Fe} + 8\text{OH}^- - 6\text{e} \longrightarrow \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \longrightarrow 3\text{H}_2 \uparrow + 6\text{OH}^-$   
 $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \xrightarrow{\text{电解}} \text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2 \uparrow$

0.1 mol, 降低

9.  $\text{Zn}; \text{Sn}^{2+}; \text{Fe}^{2+}$ 。

10. 特性; 浓度(包括气态物质的压力); ①电极本身浓度的变化; ②参与反应  $\text{H}^+$  浓度的变化; ③生成难溶物使电极物质浓度发生变化; ④生成配合物使电极物质浓度变化。

三、1.  $K_{\text{HX}} = 8.28 \times 10^{-8}$ 。

2.  $[\text{A}^+] = 4.4 \times 10^{-27}$ ;  $[\text{B}^{2+}] = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

3.  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^\ominus = 0.868 \text{ V} > \varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$ , 所以碘量法测铜是可靠的。

4. 0.3245 V。

5. (1) 1.45 V; (2)  $2.75 \times 10^{26}$ 。

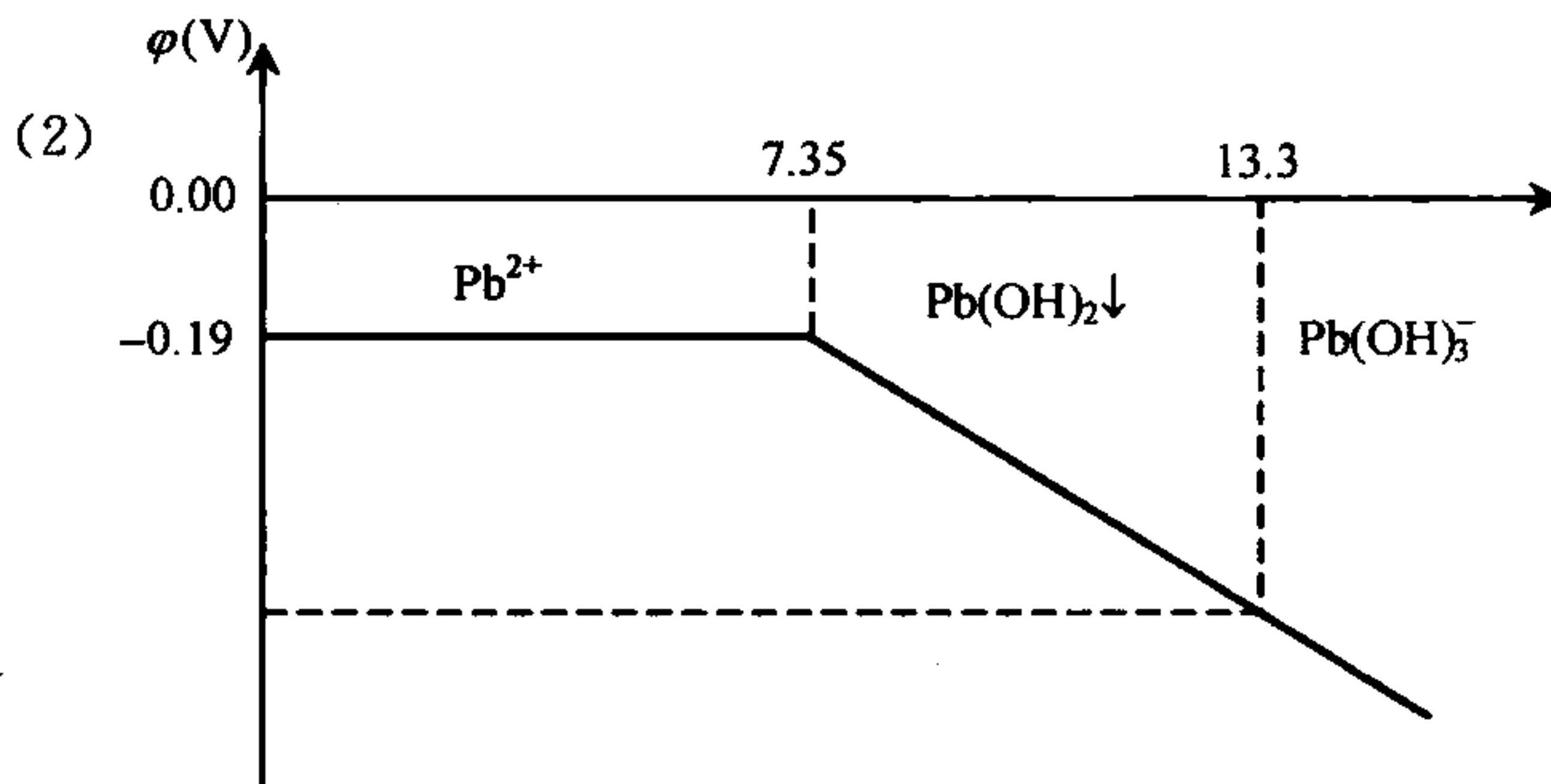
6. (1) 1.45 V; (2) 1.76 V。

7. 96.2%。

8.  $2.64 \times 10^{-16}$ 。

9.  $2\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{H}_2\text{S} \xrightleftharpoons{K_1} \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2\text{HS}_2\text{O}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   
 $2\text{Ag}_2\text{S} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_2} 4\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{S} + 4\text{OH}^-$   
 $2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Zn} \xrightleftharpoons{K_3} 2\text{Ag} + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$   
 $K_1 = 3.17 \times 10^7, K_2 = 4.71 \times 10^{43}, K_3 = 4.53 \times 10^{27}$

10. (1)



pH ≤ 7.35 时,

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} &= \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Pb}^{2+}] \\ &= -0.13 + \frac{0.0592}{2} \lg(10^{-2}) = 0.19 \text{ V}\end{aligned}$$

7.35 ≤ pH ≤ 13.3 时,

$$\varphi_{\text{Pb(OH)}_2/\text{Pb}} = 0.25 - 0.0592 \text{ pH}$$

pH = 7.35 时,  $\varphi_{\text{Pb(OH)}_2/\text{Pb}} = 0.19 \text{ V}$ ; pH = 13.3 时,  $\varphi_{\text{Pb(OH)}_2/\text{Pb}} = -0.55 \text{ V}$ ; pH > 13.3 时,

$$\varphi_{\text{Pb(OH)}_3^-/\text{Pb}} = 0.65 - 0.089 \text{ pH}$$

(3) -0.54 V。

11. 2.14%。

12. 1.23 V。

## 第 5 章 化学动力学

只用热力学原理讨论化学反应是不全面的。在很多场合下,动力学因素也是十分重要的。例如,关于化合物的稳定性的讨论,我们可以先假设该化合物不稳定而发生某些化学变化,再逐一算出这些反应的  $\Delta_r G_m$ 。若  $\Delta_r G_m < 0$ ,则假设的不稳定变化能实现,该化合物是不稳定的;反之,该化合物是稳定的。人们十分关注的  $\text{NO} + \text{CO} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{CO}_2$ , 它的  $\Delta_r G_m < 0$ , 即 NO 和 CO 的共存从热力学角度来看, 是不稳定的, 但由于此反应的活化能很高, 反应速率极慢, 所以它们能长期共存而污染大气。类似的例子还有许多。概括地说: 对于一个化学反应, 满足热力学条件是必要条件, 满足动力学要求是充分条件。

### 5.1 化学反应速率

1. 关于反应速率的概念: 化学反应速率是表示单位时间内、单位体积中反应物或生成物的物质的量的变化以及与其相关的其他量的变化。若化学反应是在恒容条件下进行, 通常以单位时间内任何一种反应物或生成物浓度变化的正值来表示。但对具体的化学反应来说, 反应物和生成物中各物种化学计量数不一定相同, 因而反应速率就不具有单值性, 这引起具体操作上的不方便。为此, 应按照我国《法定计量单位制》的规定, 单位时间的反应进度就是反应速率, 即

$$v = \dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$$

式中  $t$  为时间,  $\xi$  为反应进度。 $\xi$  的意义为: 对整个反应式(具体的反应式)而言, 反应前  $\xi=0$ 。若按方程式完成一个单位反应后  $\xi=1 \text{ mol}$ , 不管反应物和产物在方程式中的计量关系如何。例如, 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 当  $\xi=1 \text{ mol}$  时, 这说明  $1 \text{ mol H}_2(\text{g})$  与  $\frac{1}{2} \text{ mol O}_2(\text{g})$  反应生成  $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ ; 当  $\xi=2$  时, 这说明  $2 \text{ mol H}_2(\text{g})$  同  $1 \text{ mol O}_2(\text{g})$  反应生成  $2 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ , 等等。一般说来, 化学反应  $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$  在等容条件下速率存在如下关系式

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

2. 要选择容易测量或容易感知的物质的浓度随时间的变化率作为描述化学反应的速率。

3. 化学反应速率表达式(即速率方程)必须通过实验来建立。确定化学反应速率的实验称为化学反应动力学实验。

4. 反应的级数、半衰期和比速常数等,都与速率方程有关。

5. 影响化学反应速率的因素取决于反应物的本性与外界因素。要注意活化能以及与其相关的概念。

## 5.2 反应机理(亦称反应历程)

为什么描述一个化学反应速率的形式(即质量作用定律),有的与化学反应方程式有关,有的与化学反应方程式无关呢?要解决这个问题,必须了解化学反应每一个步骤的情况,这就是研究反应机理。把一个复杂的反应(非基元反应)分成若干个最简单的步骤,每一个这样的步骤就是一个基元反应。基元反应方程式中,反应物的分子数称为反应的分子数。一般反应分子数不超过三个。基元反应有快有慢,整个反应速率将由最慢的基元反应所决定。研究反应机理比较困难,关键取决于当时的理论和实验水平。时至今日,真正研究较透彻的化学反应也是屈指可数的。但是研究反应机理又是十分重要的,只有搞清反应机理,人们才能抓住化学反应进行的关键,人为地控制反应进程,使反应按照人们的要求进行。

### 例 题

**【例 1】**若分别以各反应物和生成物的浓度变化来表示同一个化学反应的速率,其数值会一样吗?为什么?

**解答** 不一样。因为对于  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  而言,有下列关系存在

$$-\frac{d[A]}{adt} = -\frac{d[B]}{bdt} = \frac{d[C]}{cdt} = \frac{d[D]}{ddt}$$

**【例 2】**某反应比速常数的单位是  $\text{mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{-\frac{3}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$ ,问此反应为几级反应?

**解答**  $\because k = v / \{[A]^m [B]^n\} = \text{mol}^{1-(m+n)} \cdot \text{dm}^{3(m+n)-3} \cdot \text{s}^{-1}$

$\therefore m + n = \frac{1}{2}$  即此反应为  $\frac{1}{2}$  级。

**【例 3】**反应级数与反应对某物质的级数是不是一回事?

**解答** 不是。反应级数是指质量作用定律表达式中各物质的浓度指数之和,反



应对某物质的级数是指某物质的浓度指数。

**【例 4】**简单反应：零级、一级、二级( $v=k[A]^2$  或  $v=k[A][B]$ )，在  $t$  时刻相应物浓度各是多少？

解答

$$\text{零级: } [A]_t = [A]_0 - kt$$

$$\text{一级: } \ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

$$\text{二级: } \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$[A]_0$  是 A 物质的初始浓度， $[A]_t$  是  $t$  时刻 A 物质的浓度。

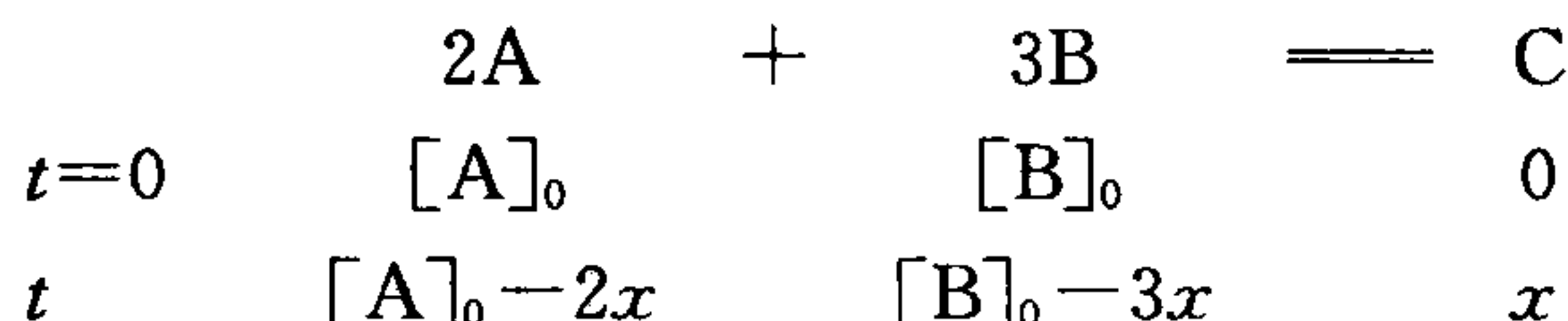
**【例 5】**一级反应的半衰期是多少

解答

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

**【例 6】**已知气相反应  $2A + 3B \rightleftharpoons C$  对反应物 A 和 B 均为一级反应，在 398 K 时，其比速常数  $k = 2.40 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，反应开始前  $p_{A_0}/p_{B_0} = 1/3$  (分压比)，总压  $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ ，求 10 分钟后 A、B 各剩多少？

解答 设在  $t$  时刻生成物 C 的浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



$$v = d[C]/dt = k([A]_0 - 2x)([B]_0 - 3x)$$

即

$$dx/dt = k([A]_0 - 2x)([B]_0 - 3x)$$

$$\int \frac{dx}{([A]_0 - 2x)([B]_0 - 3x)} = \int k dt$$

积分得

$$\frac{1}{2[B]_0 - 3[A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$$

其中

$$[A] = [A]_0 - 2x, \quad [B] = [B]_0 - 3x$$

初始时，

$$\begin{aligned} [A]_0 + [B]_0 &= \frac{p_0}{RT} = \frac{101.325}{8.31 \times 398} \\ &= 0.03064 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \end{aligned}$$

又  $p_{A_0}/p_{B_0} = \frac{1}{3}$ ，故  $p_{A_0}/p_0 = \frac{1}{4}$ ，即

$$\begin{aligned} [A]_0 &= \frac{1}{4}([A]_0 + [B]_0) = \frac{1}{4} \times 0.03064 \\ &= 0.007659 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \end{aligned}$$

$$[B]_0 = \frac{3}{4}([A]_0 + [B]_0) = \frac{3}{4} \times 0.03064$$

$$= 0.02298 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

因此 
$$\ln \frac{[\text{B}][\text{A}]_0}{[\text{A}][\text{B}]_0} = k(2[\text{B}]_0 - 3[\text{A}]_0)t$$

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} &= \frac{k}{2.303}(2[\text{B}]_0 - 3[\text{A}]_0)t + \lg \frac{[\text{B}]_0}{[\text{A}]_0} \\ &= \frac{2.4 \times 10^{-3}}{2.303}(2 \times 0.02298 - 3 \times 0.007659) \times 60 \times 10 + \lg 3 = 0.4915 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 3.101$$

即 
$$\frac{[\text{B}]_0 - 3x}{[\text{A}]_0 - 2x} = 3.101$$

$$x = 2.41 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

10 分钟后:

$$\text{A 剩} \quad \frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} \times 100\% = \frac{[\text{A}]_0 - 2x}{[\text{A}]_0} \times 100\% = 93.7\%$$

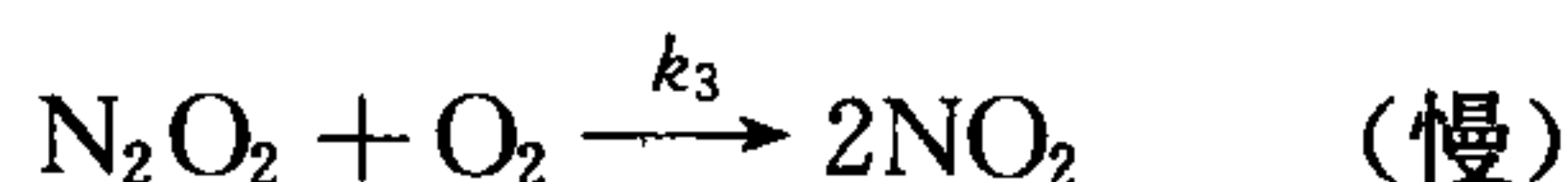
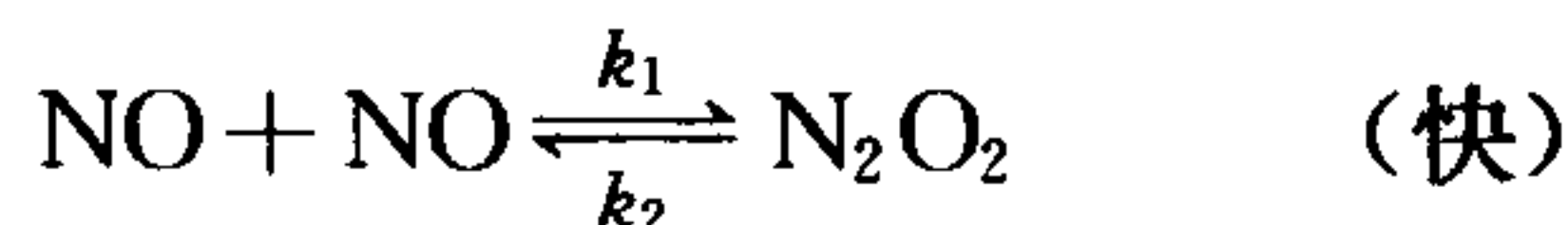
$$\text{B 剩} \quad \frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_0} \times 100\% = \frac{[\text{B}]_0 - 3x}{[\text{B}]_0} \times 100\% = 96.8\%$$

此类问题一般先从速率定义和速率方程式出发,找出速率方程的积分形式,然后求解。

**【例 7】**怎样由各基元反应求得复杂反应的总速率方程?

**解答** 绝大多数复杂反应的速率方程都难以由构成它的各基元反应精确导出。对一些较简单的反应通常有两种近似方法可供考虑:速控步近似法和稳态近似法。速控步近似法又称为平衡态近似法,它适用于这样一些反应历程:先由一个或几个可逆反应组成,它们在大部分时间内接近平衡状态,随后有一个相对慢的基元反应,整个反应速率将由这个基元反应控制,再然后依次有一个或数个快速基元反应。但也有例外情况。稳态近似法又称为静态法,静态法假设中间物生成的总速率等于每个生成基元反应速率之和减去所有分解速率,并且总速率是不变的。

**【例 8】**已知  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  的反应历程如下



试用平衡态近似和稳态近似推出总反应的速率方程

**解答** 平衡态近似:

设快反应是个平衡反应,平衡常数  $K = \frac{k_1}{k_2}$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2 \quad (1)$$

慢反应决定整个反应的速率

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad (2)$$

将(1)式代入(2)式,得

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= 2k_3K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = \frac{2k_1k_3}{k_2}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \\ &= k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad \left(k = \frac{2k_1k_3}{k_2}\right) \end{aligned}$$

这是个三级反应。

稳态近似:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_2 + k_3[\text{O}_2]}$$

由于慢反应决定化学反应速率

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = \frac{k_1k_3[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{k_2 + k_3[\text{O}_2]}$$

正因为这步反应速率慢,  $k_3[\text{O}_2] \ll k_2$

$$\therefore k_2 + k_3[\text{O}_2] \approx k_2$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2k_1k_3}{k_2}[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad \left(k = \frac{2k_1k_3}{k_2}\right)$$

两种近似所得结果近乎相同。

**【例 9】**如何根据碰撞理论推导出类似于阿伦尼乌斯经验公式的速率常数方程?

**解答** 根据碰撞理论要点, 设  $Z$  表示单位时间和单位体积内发生碰撞的次数, 它与浓度有关;  $f$  表示有效碰撞在总碰撞数中所占的百分数。由玻尔兹曼能量分布公式可知,  $f$  的数值与分子作有效碰撞所需的能量有关,  $f = e^{-\Delta E_c/RT}$ 。  $\Delta E_c$  等于作有效碰撞所需的最低能量与分子平均能量之差

$$\therefore v = AZe^{-\Delta E_c/RT}$$

对于结构复杂的分子来说, 比例系数  $A$  体现反应只有在相关原子间发生的有效碰撞才能实现。

$$\therefore Ae^{-\Delta E_c/RT} = k$$

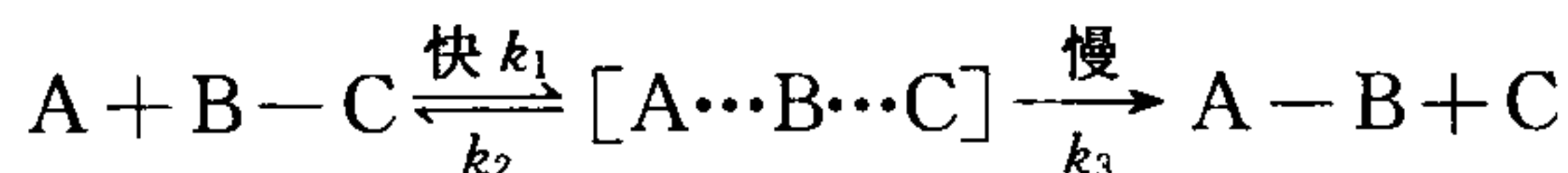
$$\ln k = \frac{-\Delta E_c}{RT} + \text{常数}$$

**【例 10】**根据过渡状态理论,推导出速率常数方程。

**解答** 过渡状态理论认为,反应速率与下列三个因素有关:

- (1) 活化络合物的浓度
- (2) 活化络合物的分解几率
- (3) 活化络合物分解的速率

假设反应经历步骤如下



按平衡态近似

$$[A \cdots B \cdots C] = K[A][B - C]$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

$$-\frac{d[A \cdots B \cdots C]}{dt} = k_3 \nu [A \cdots B \cdots C]$$

$\nu$  为络合物的振动频率。

$$\nu = \frac{kT}{h}$$

$k$ , 玻尔兹曼常数;  $h$ , 普朗克常数;  $T$ , 温度(K)。

$$\therefore \quad -\frac{d[A \cdots B \cdots C]}{dt} = k_3 \frac{kT}{h} [A \cdots B \cdots C]$$

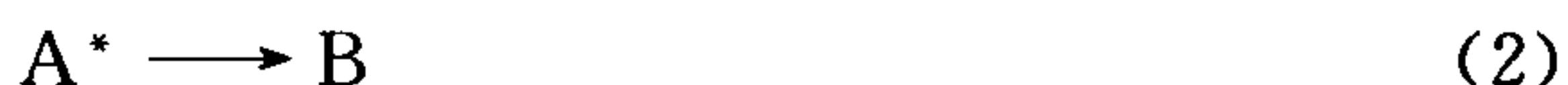
将  $[A \cdots B \cdots C] = K[A][B - C]$  代入得

$$\begin{aligned} -\frac{d[A \cdots B \cdots C]}{dt} &= k_3 \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} [A][B - C] \\ &= A e^{-\frac{E}{RT}} [A][B - C] = k' [A][B - C] \end{aligned}$$

这里  $k'$  是比速常数。

**【例 11】**单分子如何碰撞变成产物?

**解答** 根据 Lindemann 提出的单分子反应碰撞理论,单分子生成产物不止经历一步,例如  $A \longrightarrow B$  的反应历程是



$M$  代表另外的  $A$  分子或其他物种分子,但在总反应式中不出现。(1)式表示  $A$  与  $M$  或  $A^*$  与  $M$  碰撞并极快地反应(可认为很快达到平衡),但是这一步不是基元反应,因为它不产生新的化合物,所以它是基元物理过程。(2)式是反应的速控



步,是单分子反应。也就是说整个过程有好几步,但真正的基元反应只有一个。

**【例 12】**关于基元反应有哪两条规定?

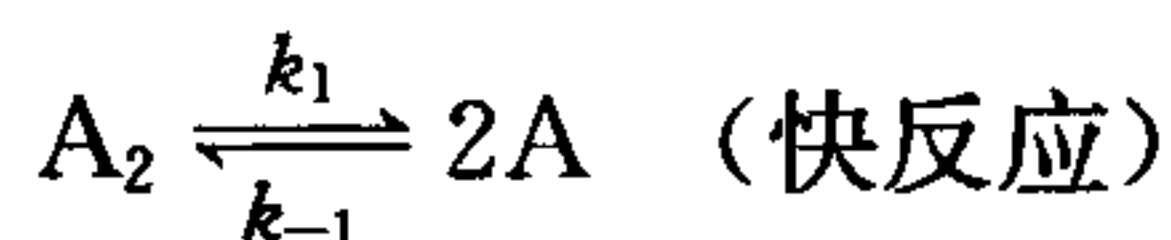
解答 1. 反应的分子数不能多于 3。

2. 一个基元反应的逆过程也是一个基元反应。

## 习 题

### 一、选择题

1. 反应  $nA \rightleftharpoons mB$  的速率方程可表达为  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^q$ , 也可表达为  $\frac{d[B]}{dt} = k_2[A]^q$ , 则速率常数  $k_1$  和  $k_2$  的关系是( )。  
(A)  $k_1 = k_2$       (B)  $nk_1 = mk_2$       (C)  $mk_1 = nk_2$       (D)  $-nk_1 = mk_2$
2. 二级反应速率常数的量纲是( )。  
(A)  $s^{-1}$       (B)  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$   
(C)  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$       (D)  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
3. 某反应的速率常数为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 反应的初始浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则反应的半衰期为( )。  
(A) 25 s      (B) 69.3 s      (C) 200 s      (D) 50 s
4. 某反应的反应物消耗掉  $3/4$  的时间是其半衰期的 2 倍, 则该反应的级数为( )。  
(A) 一级      (B) 二级      (C) 三级      (D) 零级
5. 质量为 210 的钋同位素进行  $\beta$  放射, 经 14 天后, 同位素的活性降低 6.85%, 经过多长时间,  $^{210}\text{Po}$  才分解 90%( )。  
(A) 354 天      (B) 263 天      (C) 300 天      (D) 454 天
6. 700 K 时某物分解反应的速率常数是  $0.0105 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , 若活化能为 188 kJ, 则 800 K 时其速率常数为( )。  
(A)  $0.3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$       (B)  $0.60 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$   
(C)  $0.75 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$       (D)  $0.90 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
7. 恒压下某反应的正向反应活化能为  $E_a$ , 逆向反应活化能为  $E_a'$ , 则  $E_a - E_a'$  等于反应的( )。  
(A)  $\Delta_r H_m$       (B)  $-\Delta_r H_m$       (C)  $\Delta U$       (D)  $-\Delta U$
8. 某反应的反应历程为





该反应的速率定律表达式为( )。

- (A)  $\text{rate} = k[A_2]$  (B)  $\text{rate} = k[A_2][B]$   
 (C)  $\text{rate} = k[A_2]^2[B]$  (D)  $\text{rate} = k[A_2]^{1/2}[B]$

9. 利用反应  $A \xrightleftharpoons[2]{1} B \xrightarrow{3} C$  生成产物 B, 在动力学上要求( )。

- (A)  $E_{a_1} > E_{a_2} > E_{a_3}$  (B)  $E_{a_1} < E_{a_2} < E_{a_3}$   
 (C)  $E_{a_1} > E_{a_2} = E_{a_3}$  (D)  $E_{a_1} = E_{a_2} < E_{a_3}$

10. 关于催化剂的说法, 正确的是( )。

- (A) 不能改变反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta_r S_m$   
 (B) 不能改变反应的  $\Delta_r G_m$ , 但能改变  $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta_r S_m$   
 (C) 不能改变  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ , 但能改变  $\Delta U$ 、 $\Delta_r S_m$   
 (D) 不能改变  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta U$ , 但能改变  $\Delta_r S_m$

11. 下面关于基元反应的论述, 不正确的是( )。

- (A) 基元反应的逆反应也是基元反应  
 (B) 反应的级数等于反应的分子数  
 (C) 分子数大于 3 的反应也可能是基元反应  
 (D) 碰撞理论指出, 没有单分子的基元反应

12. 阿伦尼乌斯公式适用于( )。

- (A) 一切复杂反应 (B) 发生在气相中的复杂反应  
 (C) 计算化学反应的  $\Delta_r H_m$   
 (D) 具有明确反应级数和速率常数的所有反应

13. 已知某反应的活化能为  $114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 采用一种催化剂可使其活化能降低一半, 在  $25^\circ \text{C}$  其反应速率将加快约( )倍。

- (A)  $1 \times 10^2$  (B)  $1 \times 10^{10}$  (C)  $1 \times 10^6$  (D)  $1 \times 10^8$

14. 当反应物反应掉  $5/9$  所需时间是它反应掉  $1/3$  所需时间的 2 倍, 则该反应是( )。

- (A) 零级反应 (B) 一级反应 (C)  $1 \frac{1}{2}$  级反应 (D) 二级反应

15. 某反应的速率常数  $k = 4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 又初始浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则该反应的半衰期( $t_{1/2}$ )为( )。

- (A) 216 min (B) 15 min (C) 30 min (D) 无法确定

## 二、填空题

1. 反应的级数和反应的分子数从概念上来说不是一回事,反应的级数属于\_\_\_\_\_,反应的分子数属于\_\_\_\_\_。
2. 路易斯运用\_\_\_\_\_的成果,提出了反应速率的\_\_\_\_\_理论,该理论认为反应体系中\_\_\_\_\_数目的多少将决定反应速率的大小,而没有考虑分子的结构。认为参加反应的各分子是有结构的,这就是由艾林在\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_的基础上提出的化学反应速率的\_\_\_\_\_理论,该理论认为,反应速率与下列三个因素有关:
  - (1) \_\_\_\_\_,
  - (2) \_\_\_\_\_,
  - (3) \_\_\_\_\_。
3. 能够增加反应速率的催化剂称为\_\_\_\_\_;减小反应速率的催化剂称为\_\_\_\_\_;使催化剂活性变大的物质称为\_\_\_\_\_。降低甚至完全破坏催化剂活性的物质称为\_\_\_\_\_,这类现象通常称为\_\_\_\_\_。清除催化剂中的有害成分使其恢复活性,这过程称为催化剂的\_\_\_\_\_。

## 三、问题与计算

1. 甲醛( $\text{CH}_2\text{O}$ )是烟雾中刺激眼睛的主要物质之一。它由臭氧与乙烯反应生成:
$$\text{O}_3(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$
,已知这是二级反应,速率常数  $k = 2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。在受严重污染的空气中,臭氧与乙烯浓度分别是  $5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  与  $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,问:
  - (1) 甲醛的生成速率是多少( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )?
  - (2) 经过多长时间甲醛浓度增至  $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ?  
(若超过此浓度,甲醛将对眼睛有明显的刺激作用。假定  $\text{O}_3$  与  $\text{C}_2\text{H}_4$  浓度保持不变。)
2. 已知某反应  $\text{B} \longrightarrow \text{产物}$ ,当  $[\text{B}] = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,该反应的速率是  $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果
  - (1) 反应对 B 是零级;
  - (2) 反应对 B 是一级;
  - (3) 反应对 B 是二级;反应速率常数各是多少?
3. 在 500 K,硝基甲烷( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ )的半衰期是 650 s。试求出该一级反应的

- (1) 速率常数;
- (2)  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  浓度由  $0.050 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  减至  $0.0125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  所需时间;
- (3) 继(2)的时间之后又过了一小时,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  的浓度。
4. 在  $28^\circ\text{C}$ , 鲜牛奶大约 4 小时变酸, 但在  $5^\circ\text{C}$  的冰箱中可保持 48 小时。假定反应速率与变酸时间成反比, 求牛奶变酸反应的活化能。
5. 证明, 对简单级反应,  $\frac{t_{3/4}-t_{1/2}}{t_{1/2}}$  的比值对零级反应是  $\frac{1}{2}$ , 对一级反应是 1, 对二级反应是 2。
6. 在  $373 \text{ K}$  温度下, 气相反应  $\text{A} \longrightarrow 2\text{B} + \text{C}$  是一级反应。从纯 A 开始做实验, 10 min 后测得体系的总压力是  $23.47 \text{ kPa}$ , 将恒容反应器放置长时间后, 体系的总压力是  $36.00 \text{ kPa}$ , 试由这些数据
- (1) 计算 A 的初始压力;
- (2) 计算 100 min 后 A 的压力;
- (3) 求反应速率常数  $k$ ;
- (4) 求此反应的半衰期。
7. 讨论在  $560 \text{ K}$  时的反应:  $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ 。所有的组分都是气体, 并从等分子的  $\text{CH}_3\text{I}$  与  $\text{HI}$  的混合物开始。设  $p_0$  为起始压力, 测出消失三分之一的初始  $\text{HI}$  的时间  $t$  以及相应时间的不同  $p_0$  值:

$p_0(\text{atm})$	0.24	0.51	1	2.04
$t(\text{s})$	803	402	196	100

试算出整个反应级数, 并导出反应速率常数。

8. 将氢气和  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  的混合物以  $14.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的速率通过一狭窄的石英管。在管内某点  $P$  处用点火焰加热, 在该  $P$  点处生成  $\text{Pb}$  与  $\text{CH}_3$  自由基。  $\text{CH}_3$  自由基可以与铈镜反应, 生成挥发性的甲基铈。自由基消失的反应为一级反应。
- 把厚度相同, 大小一样的两块铈镜分别放在距  $P$  点同侧的  $22 \text{ cm}$  和  $37 \text{ cm}$  处。在  $P$  点产生的甲基以  $14.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的速度匀速向两块铈镜前进。经过  $45 \text{ min}$  和  $150 \text{ min}$  后两块铈镜分别成为甲基铈而消失。已知  $\text{CH}_3$  自由基的浓度与消耗铈镜的时间成反比, 试求在该实验条件下,  $\text{CH}_3$  自由基的半衰期。
9. 气体  $\text{AsH}_3$  分解为  $\text{As}$  与  $\text{H}_2$  的速率是一级反应。在真空容器中, 引入纯  $\text{AsH}_3$ , 当  $t=0$  时,  $p_0=1 \text{ atm}$ ; 在 3 小时后,  $p=1.15 \text{ atm}$ , 确定在无限长时间后的  $p$  值。  $p$  对时间的变化如何? 算出速率常数  $k$  与  $t_{1/2}$  的值。
10. 讨论下列反应动力学:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ 。



在 24 °C, 混合 25 cm<sup>3</sup>、摩尔数为  $n_1$  的 KI 溶液, 5 cm<sup>3</sup>、0.2% 的淀粉溶液与 10 cm<sup>3</sup>、 $10^{-2}$  mol·dm<sup>-3</sup> 的硫代硫酸钠溶液。在时间  $t=0$  时, 向上述的混合液中, 加入含有摩尔数为  $n_2$  的过二硫酸根离子 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 溶液 25 cm<sup>3</sup>。由实验中  $n_1$  和  $n_2$  的不同取值测出溶液显出蓝色的时间间隔  $\Delta t$ 。(见下表)。

实验号码	$n_1$	$n_2$	$\Delta t$ (s)
	混合前 I <sup>-</sup> 的摩尔数	混合前 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> 的摩尔数	
1	0.2	0.2	21
2	0.2	0.1	42
3	0.2	0.05	81
4	0.1	0.2	42
5	0.05	0.2	79

碘被硫代硫酸盐还原是极快的, 并且认为测出的时间是足够得短, 以至于可用  $\frac{\Delta(S_2O_8^{2-})}{\Delta t}$  来表示反应的初始速率。

- (1) 写出实验中的相应化学反应式, 解释蓝色出现的原因。
- (2) 写出速率表达式。
- (3) 根据上面 5 个实验数据, 计算出速率常数  $k$  值并求出其平均值。
- (4) 在不同温度下重新做第 4 号实验:

温度(°C)	3	13	24	37
$\Delta t$ (s)	189	88	42	21

试算出不同速率常数  $k$  值, 画出  $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  图并估算出活化能  $E_a$ 。

## 习题参考答案

一、1. (C); 2. (D); 3. (A); 4. (A); 5. (D); 6. (B); 7. (A); 8. (D); 9. (B);  
10. (A); 11. (C); 12. (D); 13. (B); 14. (B); 15. (B)。

二、1. 反应动力学; 反应机理。

2. 气体分子运动论; 碰撞; 活化分子; 热力学; 统计热力学; 过渡状态;

(1) 活化络合物的浓度;

(2) 活化络合物的分解几率;

(3) 活化络合物分解的速率。

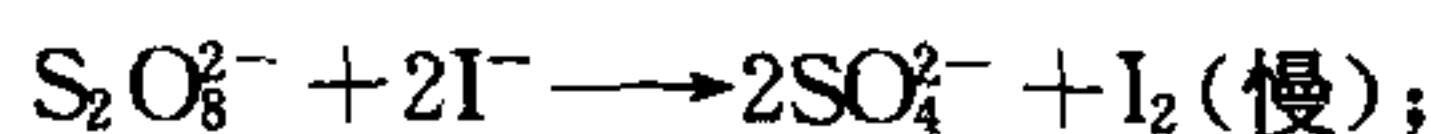
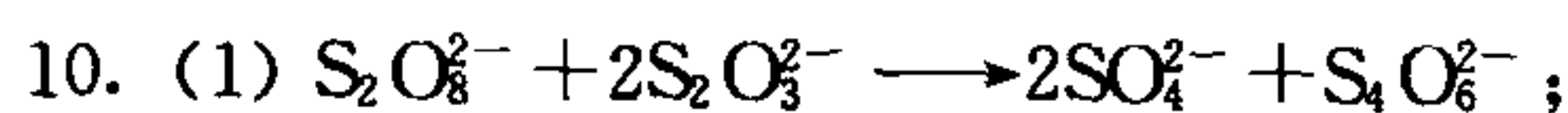
3. 正催化剂; 负催化剂; 助催化剂; 催化剂毒物; 催化剂中毒; 再生。

- 三、1. (1)  $v=2 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  
 (2)  $t=5 \times 10^3 \text{ s}$ 。
2. (1)  $0.00500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  
 (2)  $0.0250 \text{ s}^{-1}$ ;  
 (3)  $0.125 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
3. (1)  $1.07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  
 (2)  $t_{1/2}=1300 \text{ s}$ ;  
 (3)  $[\text{CH}_3\text{NO}_2]=2.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
4.  $E_a=75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
5. 提示:用简单级反应速率方程式的积分形式证明。
6. (1)  $p_0=12.00 \text{ kPa}$ ;  
 (2)  $p_A=0.01804 \text{ kPa}$ ;  
 (3)  $k=0.065 \text{ min}^{-1}$ ;  
 (4)  $10.66 \text{ min}$ 。
7. 二级;  $0.239 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
8.  $6.17 \times 10^{-3} \text{ s}$ 。
9.  $p_\infty=1.5 \text{ atm}$ ;

$$\ln \frac{p_0}{3p_0 - 2p} = kt;$$

$$k=0.119 \text{ h}^{-1};$$

$$t_{1/2}=5.82 \text{ h}。$$



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  全部消失,蓝色出现时,这时也可以认为各物种浓度平衡(不变),因而可把  $\text{I}^-$  看成前后无变化;

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

$$(3) k_1=3.87 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$k_2=3.87 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$k_3=4.01 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$k_4=3.87 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$k_5=4.11 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$\bar{k}=3.95 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$(4) 46.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

## 第6章 原子结构

原子结构的基本知识是无机化学中一个既重要又较难掌握的内容。它的重要性在于所有元素及其化合物的结构及性质的阐述,都与组成该化合物分子中的原子(或离子)的基本性质密切相关。为了深入理解原子的基本性质,掌握原子结构的基本知识,就必须认识与了解微观粒子运动的基本属性,以及对这些粒子进行量子力学处理的基本方法。应把注意力集中在核外电子(特别是价层电子)的运动状态以及描述这些状态的方法。本章的重点在于认识核外电子的运动状态、核外电子周期性排布以及与元素周期表的关系,讨论元素周期表反映出来的元素的周期性变化规律。

### 6.1 物理量的量子化特征

1913年丹麦青年物理学家玻尔,在卢瑟福原子有核模型的基础上,大胆采用普朗克能量量子化学说及爱因斯坦的光子学说,提出了氢原子理论(参看例1)。该理论成功地解释了氢原子光谱及类氢离子光谱,并阐明了原子体系某些物理量的量子化特征。但该理论对微观粒子运动规律的认识还存在缺陷,因为玻尔在解释氢原子光谱时,还沿用经典牛顿力学概念。而微观粒子的运动既有波动性又有粒子性,常被称做“波粒二象性”。1924年,法国年轻物理学家德布罗意在光的波粒二象性的启发下,提出了实物粒子(如电子)也有波粒二象性的假设,并确立了著名的德布罗意关系式

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

显然,波长( $\lambda$ )是与波动性有关的物理量,而动量( $p$ )是与微粒性有关的物理量,两者通过普朗克常数( $h$ )联系起来。1927年这一预言被电子衍射实验所证实。

1. 既然电子具有波动性,说明电子运动不服从经典力学的规律,而服从波动力学(即量子力学)的规律。具有波动性的粒子,其特点是不能同时具有确定的坐标及动量,即

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

或

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$$

这一关系式称海森堡不确定原理。波动性的微观粒子的运动遵循不确定原理(见例 14)。

2. 电子衍射的实验证实了电子具有波动性,这种波是“几率波”。其波的强度反映电子出现几率的大小。

## 6.2 量子力学对氢原子的处理

### 1. 波函数和原子轨道

既然电子在原子核外运动服从量子力学规律,就必须解决如何描述它的运动状态。1926 年奥地利物理学家薛定谔根据德布罗意物质波的观点给原子核外电子的运动状态建立了著名的方程,称为薛定谔(亦称波动)方程。其形式如下

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

这一方程是根据波粒二象性各物理量之间的内在联系推广得到的。它表示一个质量为  $m$ , 在势能为  $V$  的势场中带电粒子的运动方程式。其薛定谔方程的每一个合理的解  $\psi$ , 都表示该粒子运动的某一种状态, 与这个解相应的常数  $E$ , 就是该粒子在这个稳定状态的总能量。由此可见, 微观粒子的运动状态是用波函数  $\psi$  来描写的。所以  $\psi$  是描写核外电子运动状态的数学函数式,  $\psi$  (原子轨道或原了轨函) 反映了波的性质(参看例 2)。

对于氢原子和类氢离子, 波函数  $\psi$  可用分离变量的方法, 分解成为

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

其中,  $R(r)$  部分仅是径向坐标  $r$  的函数, 故称为波函数  $\psi_{n,l,m}$  的径向部分。  $Y(\theta, \varphi)$  仅与角度  $(\theta, \varphi)$  有关, 故称为波函数  $\psi_{n,l,m}$  的角度部分。

### 2. 几率密度 $|\psi|^2$ 和电子云

波函数  $\psi$  本身并无具体的物理意义, 仅有数学意义, 表示薛定谔方程的解。但波函数  $\psi$  绝对值的平方  $|\psi|^2$  却给出明确的物理意义。关于  $|\psi|^2$  的物理意义, 一种解释是: 波函数绝对值的平方  $|\psi|^2$  表示在空间任意小体积元中电子出现的相对几率。另一种形象的解释是把电子假想成云雾状分布的负电荷云, 在空间各点的负电荷密度值和  $|\psi|^2$  的数值成正比, 这就是电子云图像(见例 3)。



### 3. 四个量子数

由波动方程解出的  $\psi$  可描述原子中电子的运动状态,而每一个波函数是由  $n$ 、 $l$ 、 $m$  三个量子数决定的。量子数  $n$ 、 $l$ 、 $m$  有各自的名称及含义,并且取值也有一定的限制和关联(参看例 4)。第四个量子数为自旋量子数  $m_s$ ,它表示电子自身有两种不同的运动形态,物理学上用自旋运动(顺、反)来描述它。

### 4. 波函数的有关图形表示

波函数和电子云可用多种函数的图形表示它们的分布特征。各种图形的物理意义需要根据函数的内容来理解。

#### (1) 波函数的角度分布图

波函数的角度分布图是以角度函数  $Y(\theta, \varphi)$  随角度  $\theta, \varphi$  变化而呈现的图形。若以角度函数  $Y(\theta, \varphi)$  随  $\theta, \varphi$  的变化所画的图称为原子轨道的角度分布图;若以  $Y^2(\theta, \varphi)$  对  $\theta, \varphi$  的变化所画的图则称为电子云角度分布图(亦称角度几率函数图)(参看例 5)。

#### (2) 波函数的径向分布图

因为电子各态  $R_{n,l}(r)$  值只与半径有关,故分别以  $R(r)$ 、 $R^2(r)$  或  $4\pi r^2 R^2(r)$  对  $r$  作图,都能表示不同  $r$  时电子运动状态的径向的分布情况。其中,用径向波函数  $R(r)$  对  $r$  作图,即得径向波函数图。它反映了在任意给定角度方向上(即任意选定  $\theta$  和  $\varphi$  时), $R(r)$  随  $r$  变化的情形;若以  $R^2(r)$  对  $r$  作图,即得径向密度函数图,它表明在不同  $r$  处,沿任意给定方向的电子的几率密度大小。它与径向波函数图的不同在于  $R^2(r)$  均为正值(包括零);若以  $4\pi r^2 R^2(r)$  对  $r$  作图,则表示在半径  $r$  与  $r+dr$  之间的球面薄壳层内电子出现几率与半径( $r$ )之间的关系,由此得到电子云径向分布函数图,其物理意义是:单位厚度球壳内电子的分布几率(见例 6)。

#### (3) 电子云图

波函数绝对值的平方  $|\psi|^2$  有两种等效的解释方式,即几率密度和电子云。而波函数绝对值的平方  $|\psi|^2$  可视为径向函数  $R^2(r)$  和角度函数  $Y^2(\theta, \varphi)$  的乘积,因此电子云图应当是轨道的径向密度函数和电子云角度分布图的合成。它可以通过黑点的疏密来反映出空间各单位体积元内的电子几率密度大小。这就是电子云空间分布图,简称电子云图,它们是一种近似的图像(见例 7)。

## 6.3 核外电子的排布

### 1. 多电子原子的能级

从理论上讲,可建立一个含有多电子原子的薛定谔方程。实际上,这是比较困难的。其一,多电子原子体系中涉及多种复杂的相互作用。其二,目前无法精确求解。引进某些近似后,可以得到有关多电子原子的许多重要信息。

在多电子原子中,不仅存在着核对外层电子的库仑吸引能及电子与电子之间的相互排斥能,同时还存在其他的相互作用。但前两种是主要的。根据中心势场模型,可以写出多电子原子体系中第  $i$  个电子所处的轨道能量公式

$$E_i = -R \cdot \frac{Z_i^2}{n_i^2} = -R \cdot \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^2}$$

式中虽然不直接包含角量子数  $l$ ,但  $\sigma_i$  与  $l$  有关,所以轨道能量  $E_i$  是由  $n$  和  $l$  共同决定的(见例 9)。鲍林根据大量光谱实验数据及理论计算,总结出多电子原子中,原子轨道能级高低的一般次序。常称为鲍林近似能级图(见例 8)。

### 2. 核外电子的排布

核外电子在轨道中的分布称为电子构型。电子填入轨道是利用构造(aufbau)原理。电子如何填入,必须遵守三个基本规则:能量最低原理、泡利不相容原理及洪德规则。

### 3. 原子结构和元素周期表

到 2010 年,人们共发现并确认了 118 种元素,它们分占周期表中的七个周期,十八个竖列。由于 La 系和 Ac 系元素的次外层电子均填充  $(n-2)f$  轨道,所以在周期表下方另列两行,称为 La 系元素及 Ac 系元素。元素按最外层和次外层电子构型,可划分为 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区(见例 10)。

## 6.4 原子的基本性质

### 1. 原子半径

电子云没有明确的边界,原子是不可能确定其绝对大小的。但在分子或晶体

中,原子又占有一个变化不大的有效空间,因此可人为规定或用实验方法量度原子的相对大小。原子半径有共价半径、金属半径及范德瓦耳斯半径。通常所说的原子半径是指原子的共价半径。

## 2. 电离能(也称电离势)

基态的气态原子失去结合得最松弛的一个电子成为气态的基态正离子所需要的能量,称为第一电离能,以  $I_1$  表示。再相继失去第二个、第三个电子,称为第二、第三电离能。电离能可用实验测定。电离能的单位为电子伏特(eV/原子或离子),亦可用  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  表示(见例 11)。

## 3. 电子亲和能

原子的电子亲和能,是指一个基态的气态原子得到一个无穷远的电子,形成基态的气态负离子的热效应,常以符号  $A$  表示(见例 12)。为讨论电子亲和能的大小变化,常令  $\Delta_{\text{A}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -A$ ,即电子亲和能越大,放出能量越多。

## 4. 元素的电负性

电负性的概念是鲍林 1932 年首先提出的,它表示当两个不同原子形成化学键时,吸引键合电子相对能力大小的量度。鲍林的标度是以人为规定  $\chi_{\text{F}} = 4.00$  为标准。密立根则建议以元素的第一电离能及第一电子亲和能来标度,并规定锂的电负性为 1.00。阿莱和罗周则认为元素的电负性决定于该原子的电荷-半径比(见例 13)。

# 例 题

**【例 1】**玻尔理论的要点是什么? 该理论对原子结构的发展有什么贡献? 存在什么缺陷?

**解答** 玻尔理论的要点主要有两点:

1. 定态假定 核外电子绕核运转只能在确定的轨道上。在此确定的轨道上的电子既不吸收能量,也不辐射能量。其角动量( $L$ )是量子化的,其值等于  $h/2\pi$  的整数倍。

$$L = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

2. 频率假定 当一个电子从一个轨道跃迁到另一个轨道时,必须吸收或放出一定频率的光子。光子的能量  $h\nu$  等于这两个轨道的能量差

$$h\nu = E_2 - E_1$$

根据以上假定,玻尔计算了氢原子各轨道的轨道半径和能量。其轨道半径为

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \cdot n^2 = a_0 \cdot n^2$$

其电子能量为

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

玻尔理论的建立不但较好地解释了氢原子光谱,并且第一次把氢原子光谱的实验事实纳入了理论体系,阐明了原子体系某些物理量的量子化特征。但该理论亦存在较大局限性:玻尔理论只能解释氢原子及类氢离子的光谱,而对这些光谱的精细结构不能解释。对于多电子原子,即使只有两个电子的氦原子,计算结果和光谱实验值相差甚远。从理论上讲,玻尔一方面把电子的运动看做服从牛顿力学定律,另一方面他又加进角动量的量子化条件,因而能量也服从量子化的条件,本身就存在内在矛盾。根据经典电磁理论,电荷作圆周运动就要辐射能量,发出电磁波,而玻尔假定在定态时,电子既不吸收也不辐射能量,当时叫人难以接受。根源何在?主要是玻尔理论的整个基础,仍然是建筑在“连续性”为特征之一的经典物理学之上,因而不能完全反映微观粒子的全部特性和微观粒子运动的基本规律。

**【例 2】**波函数  $\psi$  是描写核外电子运动状态的数学函数式,那么,从波函数可做出哪些重要的推论?

**解答** (1) 定态波函数  $\psi$  是空间坐标  $x, y$  和  $z$  的函数,所以,可粗略的把  $\psi$  看成是在  $x, y, z$  三维空间里能找到电子的一个区域,这个区域叫做“原子轨道”。为此,波函数  $\psi$  和原子轨道是同义语。“原子轨道”只不过是代表原子中电子运动状态的一个波函数。

(2) 原子的波动方程可以解出一系列波函数。在一定状态下(如基态)每个电子都有自己的波函数。例如  $\psi_s, \psi_p, \psi_d, \psi_f$  等,每一个波函数  $\psi$  都代表核外电子的某种运动状态,这些运动状态对应有一定的能量  $E_i$  (即该电子处在一定的能级中)。对于氢原子及类氢离子来说,其能量公式为

$$E = -R \cdot \frac{z^2}{n^2}$$

(3) 虽然波函数  $\psi$  与原子轨道是同义语,但这里所指的原子轨道与玻尔理论



所指的行星式原子轨道,以及经典物理学中宏观物体的位置和动量完全确定的轨道(或轨迹)概念在本质上是不同的。鉴于此,我国有学者建议,为区分这两个有本质区别的概念,把  $\psi$  叫做“原子轨道函数”简称“原子轨函”。为此,“原子轨道”与“原子轨函”实际上是同义词。

(4) 波函数  $\psi$  反映了波的性质,但微观粒子的波,本身就不是声波及电磁波。声波或电磁波可以具体理解为介质质点的振动或电磁场的振动在空间的传播。而波函数则无具体物理意义。

(5) 波函数  $\psi$  在空间具有起伏性。它可以为正,也可以为负,亦可以为零。它表明在该区域的波函数在数学上的正和负,并非指电荷的正负。波函数可以叠加。

(6) 波函数  $\psi$  由一套量子数  $n, l, m$  所规定。当  $n, l, m$  值确定时,波函数亦确定。每一个波函数  $\psi_{n,l,m}$  都是由两个部分组成—— $R(r)$  和  $Y(\theta, \varphi)$ , 即

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

**【例 3】** 几率和几率密度有何区别?

**解答** 绕核高速运动的电子是一种几率波,波的强度反映电子在核外空间某处所出现的可能性,即几率。它遵从统计规律。而几率密度是指空间微体积元( $d\tau$ )内的几率大小。几率和几率密度的关系犹如质量和密度的关系一样。

$$\text{几率} = \text{几率密度} \times d\tau (\text{微体积元})$$

所以几率  $|\psi|^2 d\tau$  和几率密度  $|\psi|^2$  是两个不同的概念。前者是无量纲的纯数,而后者量纲为 1/单位体积。

**【例 4】** 说明四个量子数的物理意义和取值范围。

**解答** (1) 主量子数( $n$ ):表示电子沿径向分布的情况。主量子数( $n$ )规定电子出现最大几率区域离核的远近和决定电子能量的高低。在多电子原子中亦是决定能量高低的主要因素。 $n$  只能取非零的正整数 1, 2, 3 等。亦可采用光谱学所沿用的英文字母顺序 K、L、M 等表示。对于氢原子来说

$$E_n = -13.6 \times \frac{1}{n^2} (\text{eV})$$

(2) 角量子数( $l$ ):亦称副量子数。它决定电子的原子轨道角动量的大小。它规定电子在空间角度分布的情况,与电子云形状密切相关。其取值受  $n$  的限制。 $l$  值只能取 0, 1, 2, …, ( $n-1$ ), 共  $n$  个数值。

若  $n=1, l$  只能为 0, 称 1s 亚层;

$n=2, l$  可取 0, 1, 即有两个亚层, 2s 及 2p;

$n=3, l$  可取 0, 1, 2, 有三个亚层, 3s, 3p 及 3d。

$l$  值亦有不同的代表符号

$l$	0	1	2	3	...
亚层代表符号	s	p	d	f	...

(3) 磁量子数( $m$ ): 在外磁场作用下, 它决定电子的轨道角动量在磁场方向上的分量大小, 它反映了原子轨道在空间不同的取向。 $m$  的取值为  $-l \sim +l$  之间的整数, 即  $m$  可取  $(2l+1)$  个数值。如  $l=1$ , 则  $m=-1, 0, +1$ 。在无外磁场的情况下,  $l$  相同而  $m$  不同的  $n$  个轨道, 其能量是相同的(亦称简并态), 如  $E_{2p_x} = E_{2p_y} = E_{2p_z}$ ;  $E_{3d_{xy}} = E_{3d_{xz}} = E_{3d_{yz}} = E_{3d_{x^2-y^2}} = E_{3d_{z^2}}$ , 即  $m$  与能量的大小无关。若有外磁场存在, 则能量相同的简并轨道会发生能级分裂。

氢原子中核外电子所处的可能的各轨道能量高低、轨道个数和轨道类型, 综合于图 6.1 中。

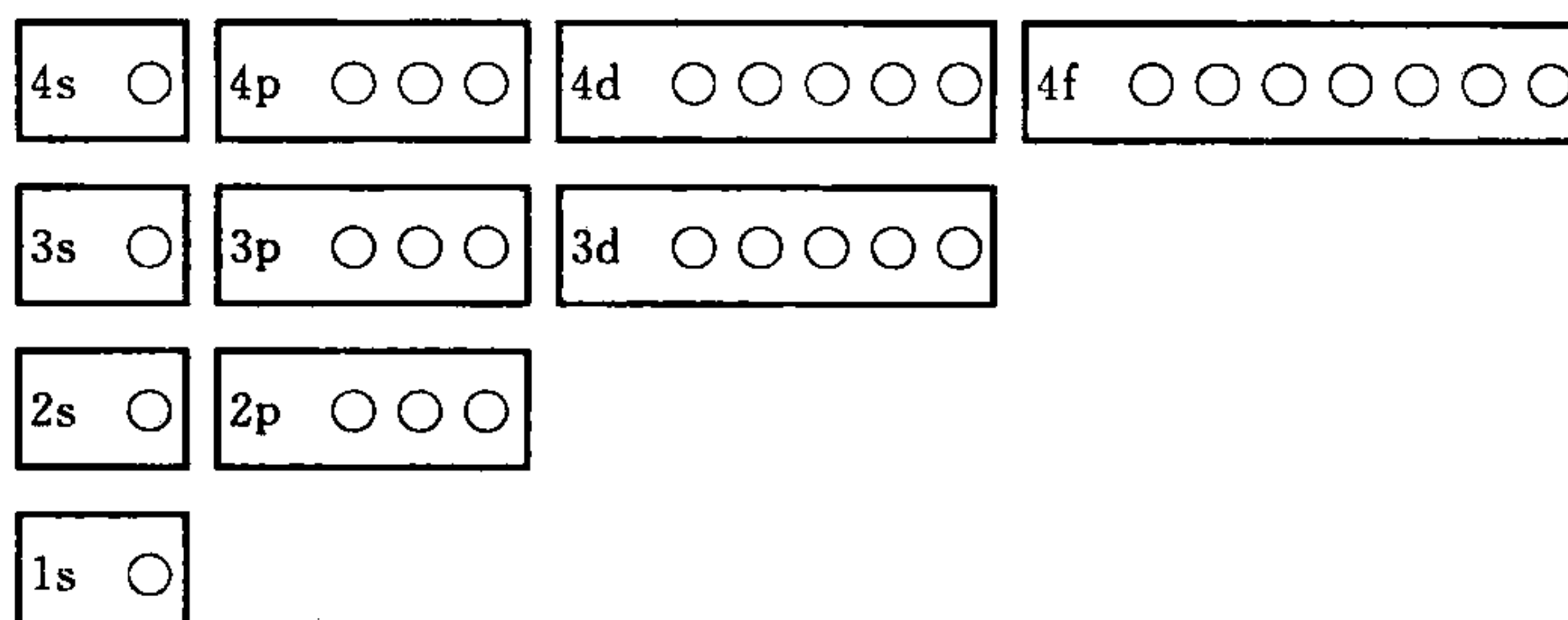


图 6.1 H 原子中各轨道能量高低次序和各层中轨道的个数  
(图中每一个小圆圈代表一个轨道)

由图可见, 对于单电子体系的氢原子而言, 主量子数  $n$  相同, 则各轨道能量也相同, 即  $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$  (简并轨道)。主量子数越高不仅轨道能量升高, 轨道的个数也增多, 而且类型(形状和取向)也更多样。

(4) 自旋量子数( $m_s$ ): 以上三个量子数是薛定谔方程解的必然结果, 与实验相符合。电子除了绕核运动外, 还存在着自旋运动。这个假定是 1925 年由乌伦贝克和古兹米特提出的。并由许多实验事实(光谱的精细结构、电子自旋共振谱等)证实是正确的。电子自旋只是表示电子的两种不同状态, 这两种状态有不同的自旋角动量。 $m_s$  的取值只能有两个,  $+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ , 当同一个轨道上的两个电子处于自旋相反的状态时, 称为配对电子, 常用两个方向相反的箭头  $\uparrow\downarrow$  来表示。

现将四个量子数之间的关系, 归纳总结于表 6.1 中。

表 6.1 量子数和原子轨道

$n$	$l$	亚层符号	$m$	轨道数	$m_s$	电子最大容量
1	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2
2	0	2s	0	1	$\pm 1/2$	2
	1	2p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
3	0	3s	0	1	$\pm 1/2$	2
	1	3p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
	2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm 1/2$	10
4	0	4s	0	1	$\pm 1/2$	2
	1	4p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	6
	2	4d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm 1/2$	10
	3	4f	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	7	$\pm 1/2$	14

**【例 5】**波函数角度分布图与电子云角度分布图两者有何异同点?

**解答** 波函数角度分布图是以角度分布波函数  $Y(\theta, \varphi)$  随  $\theta, \varphi$  变化而呈现的图形。电子云角度分布图是以角度分布波函数平方  $Y^2(\theta, \varphi)$  随  $\theta, \varphi$  变化所画的图形。在这两种图形中, 由于  $Y(\theta, \varphi)$  与主量子数  $n$  无关, 只与量子数  $l$  和  $m$  有关, 不管是原子轨道角度分布图还是电子云角度分布图, 只要轨道的  $l$  和  $m$  相同, 则它们的角度分布图就完全相同。另外从这两种角度分布图外形来看也颇为相似, 但有两点是不同的: 其一, 电子云角度分布图比原子轨道角度分布图要“瘦”一些。这是由于  $|Y(\theta, \varphi)| < 1$ , 所以  $|Y^2(\theta, \varphi)| < |Y(\theta, \varphi)|$ ; 其二, 原子轨道角度分布图有正、负号之分, 而电子云角度分布图则无正负号之分。由此可见, 波函数角度分布图突出表示“原子轨道”的极大值方向以及“原子轨道”的正负号在化学键成键方向和能否成键方面有重要作用(参看图 6.2)。

对于  $l=0$  的 s 态,  $Y(\theta, \varphi)$  值都是一个常数 ( $\sqrt{1/4\pi}$ )。这表明 s 状态的波函数与角度  $\theta, \varphi$  无关, 其角度部分的  $Y_s$  图像是一个球面。

**【例 6】**以  $4\pi r^2 R^2(r)$  对  $r$  作图, 得出波函数的径向分布函数图, 从该图可获得哪些重要的信息(以氢原子为例)?

**解答** 氢原子的几种径向分布函数图如图 6.3 所示, 从该图可以看出:

(1) 对主量子数为  $n$  和角量子数为  $l$  的轨道, 具有  $(n-l)$  个极大值的峰以及  $(n-l-1)$  个节点。

(2) 对 1s 轨道, 在  $r=a_0=52.9 \text{ pm}$  处有极大值, 从这个意义来说, 玻尔轨道是氢原子结构的粗略近似。

(3) 对  $n$  相同、 $l$  不同的轨道, 虽然峰数目不同, 但小峰离核较近, 主峰则离核较远, 因此电子平均离核的远近大致相近。若  $n$  不同,  $n$  越大, 主峰离核越远。说

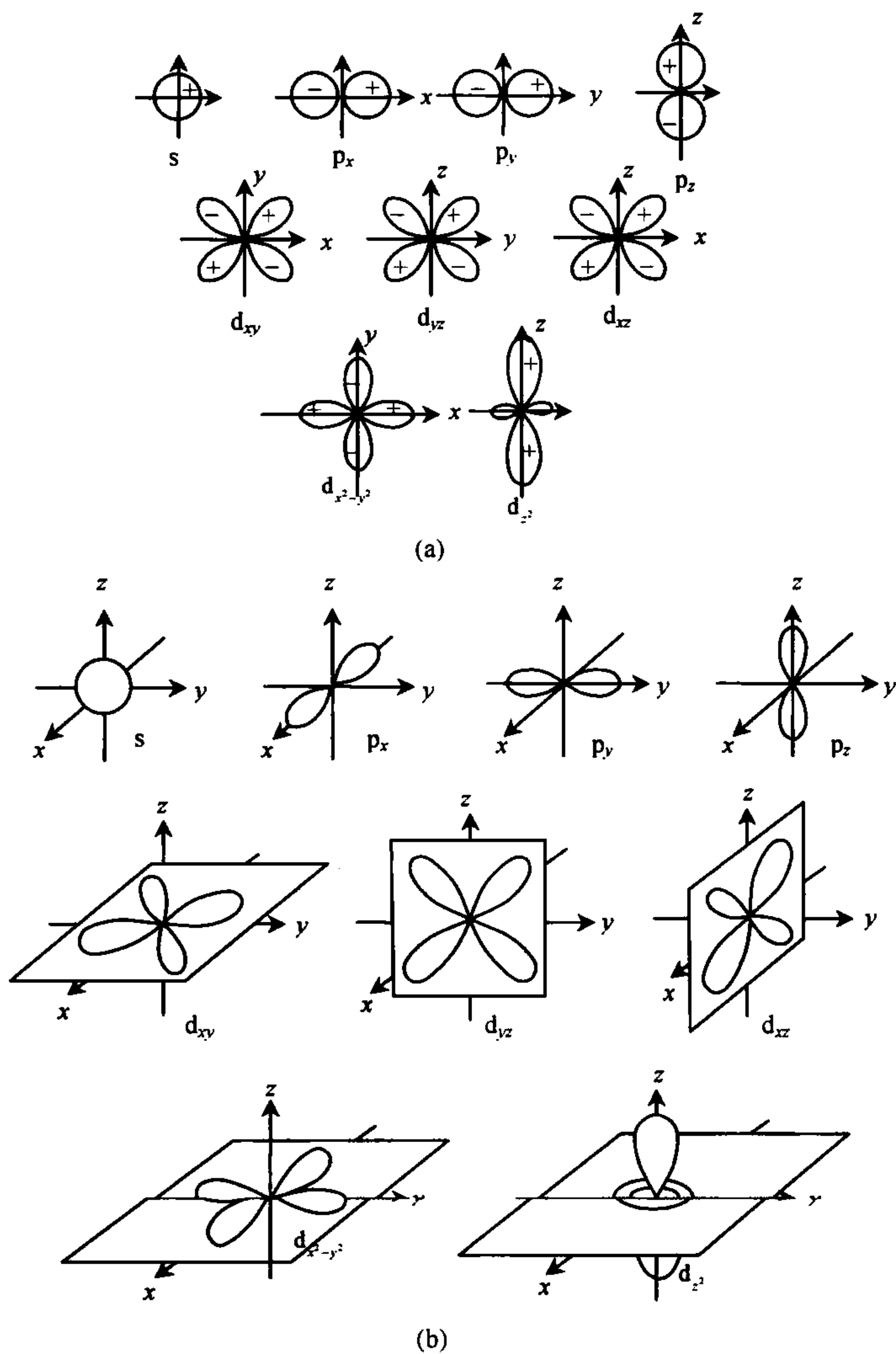


图 6.2 角度分布图像

(a) 波函数角度分布图(所绘为剖面图); (b) 电子云角度分布图。

明核外电子是分层排布的。

(4) 外层轨道的一个或一个以上的小峰可以穿过内层轨道的主峰而靠近核区,这种现象称为“钻穿”效应。这是由于电子具有波动性所决定的。“钻穿”效应对多电子原子中轨道的能量分布产生重要影响。其电子钻穿能力的顺序是  $s > p > d > f$ 。



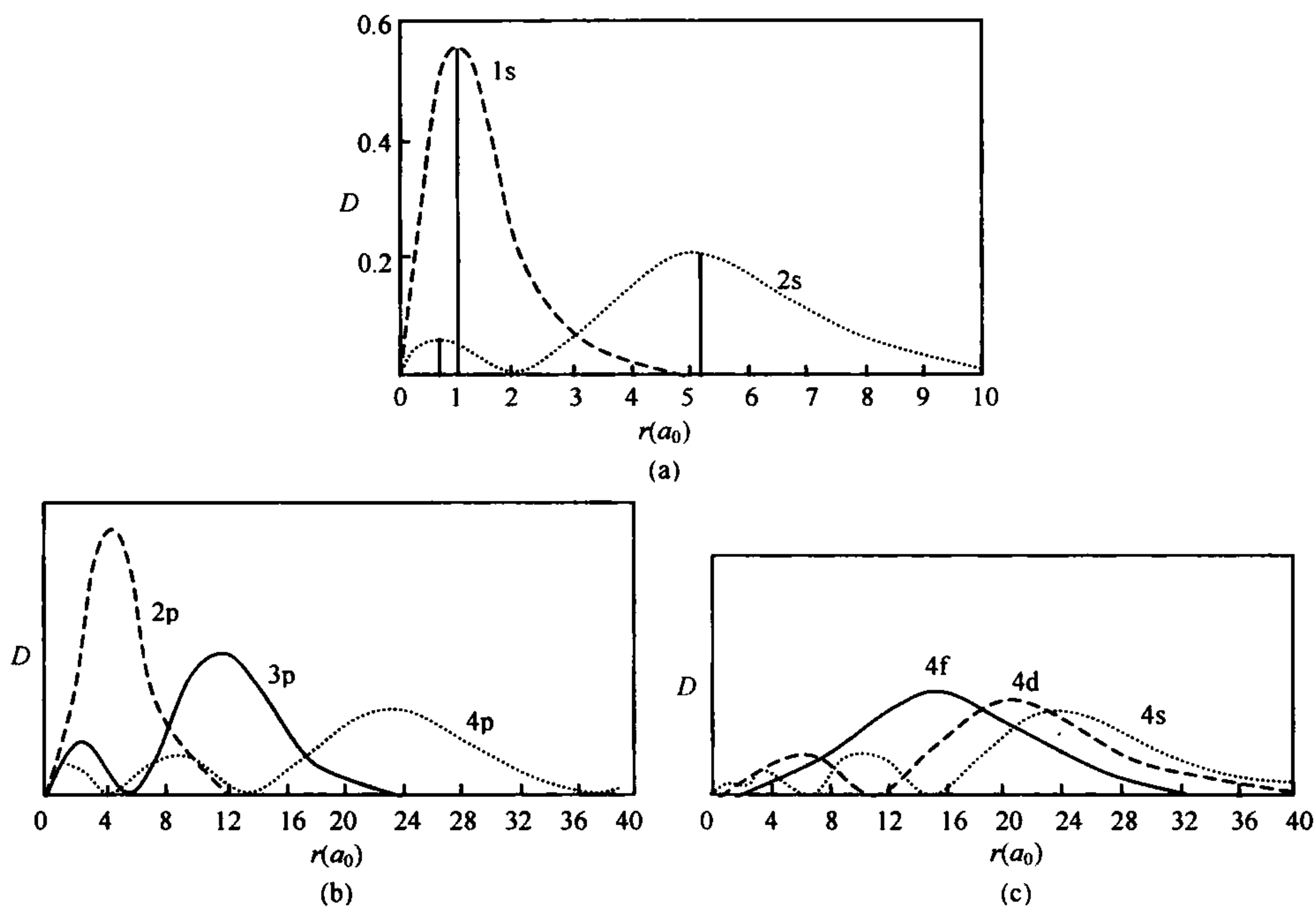


图 6.3 氢原子的几种径向分布图

**【例 7】** 电子云图和电子云角度分布图两者有何区别？

**解答** 波函数平方  $|\psi|^2$  是其径向部分 ( $R^2$ ) 和角度部分 ( $Y^2$ ) 的乘积。完整的电子云空间分布图 ( $|\psi|^2$ ) (简称电子云图) 是由电子云的径向密度函数 ( $R^2$ ) 和电子云角度分布函数 ( $Y^2$ ) 综合而得。它通过黑点的疏密来反映出空间各点的电子几率密度大小。而电子云角度分布 ( $Y^2$ ) 图, 仅考虑了角度的几率分布。在电子云图中, 因为 s 态波函数  $\psi_{1s}$ 、 $\psi_{2s}$ 、 $\psi_{3s}$ ... 中的角度部分  $Y(\theta, \varphi)$  等于常数, 即  $\psi_{ns}^2 = R^2(r) \cdot C$ , 所以它们只是  $r$  的函数, 其电子云都是球形对称的, 这就意味着在核外空间半径相同的各个方向上几率密度都相等 (如图 6.4)。

从图 6.4 可见, 1s 态在核附近几率密度最大; 2s 态几率密度最大有两个区域; 3s 态几率密度最大有 3 个区域; 4s 和 5s 分别有 4 个, 5 个区域……依次类推。

由于非 s 态波函数角度部分不等于常数, p 态和 d 态的电子云图是综合相应的  $R^2(r)$  和  $Y^2(\theta, \varphi)$  电子云图得到的, 它们不仅与  $r$  有关, 而且与空间  $\theta, \varphi$  角度有关。以  $3p_z$  为例,  $3p_z$  的径向密度图中有两个极大值和一个径向节点 (空间为节面), 它的角度几率函数图中有一个节面 ( $xy$  平面), 所以电子云图就应有两个极大值及两个节面。其形状如图 6.5 所示。

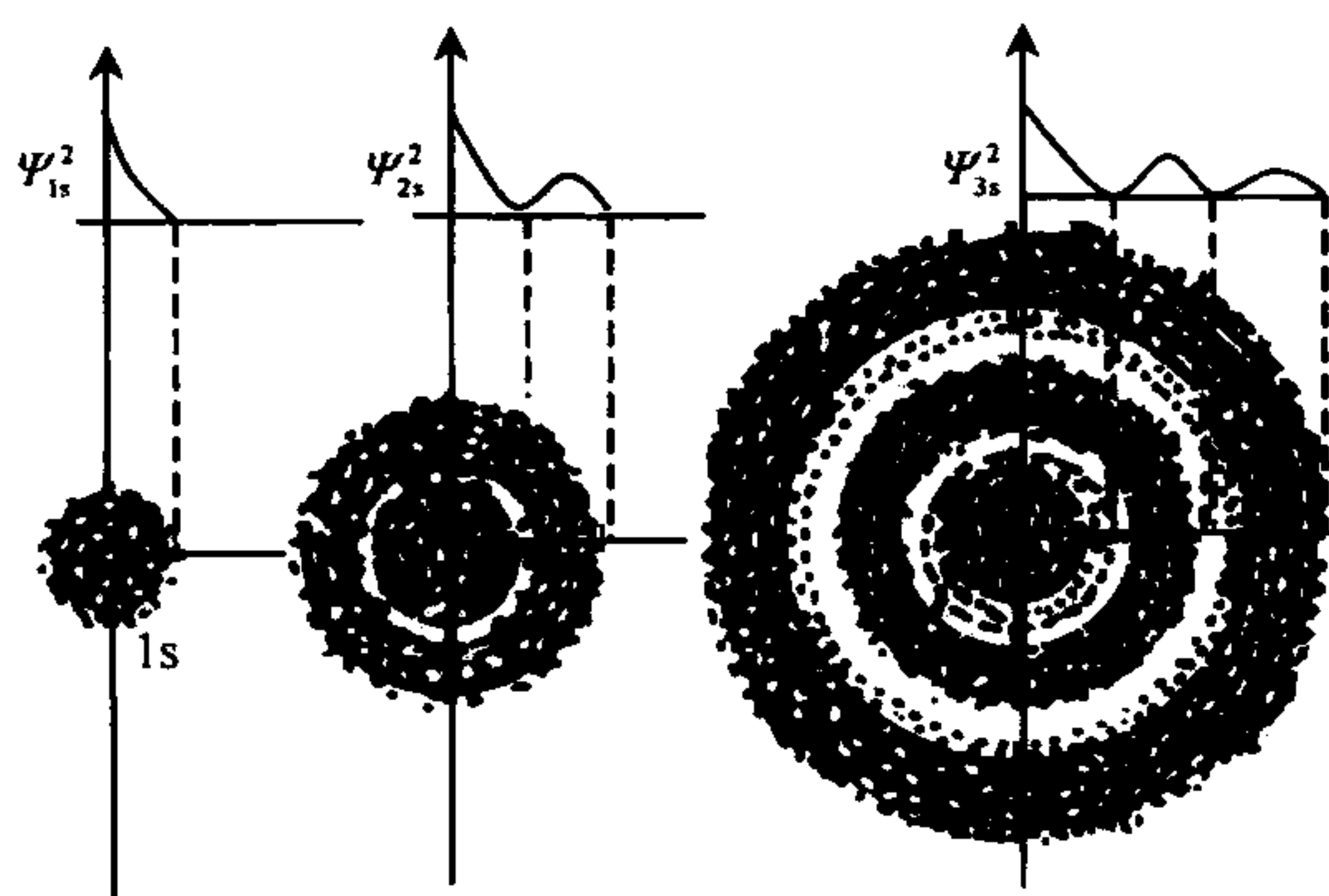


图 6.4 电子云示意图

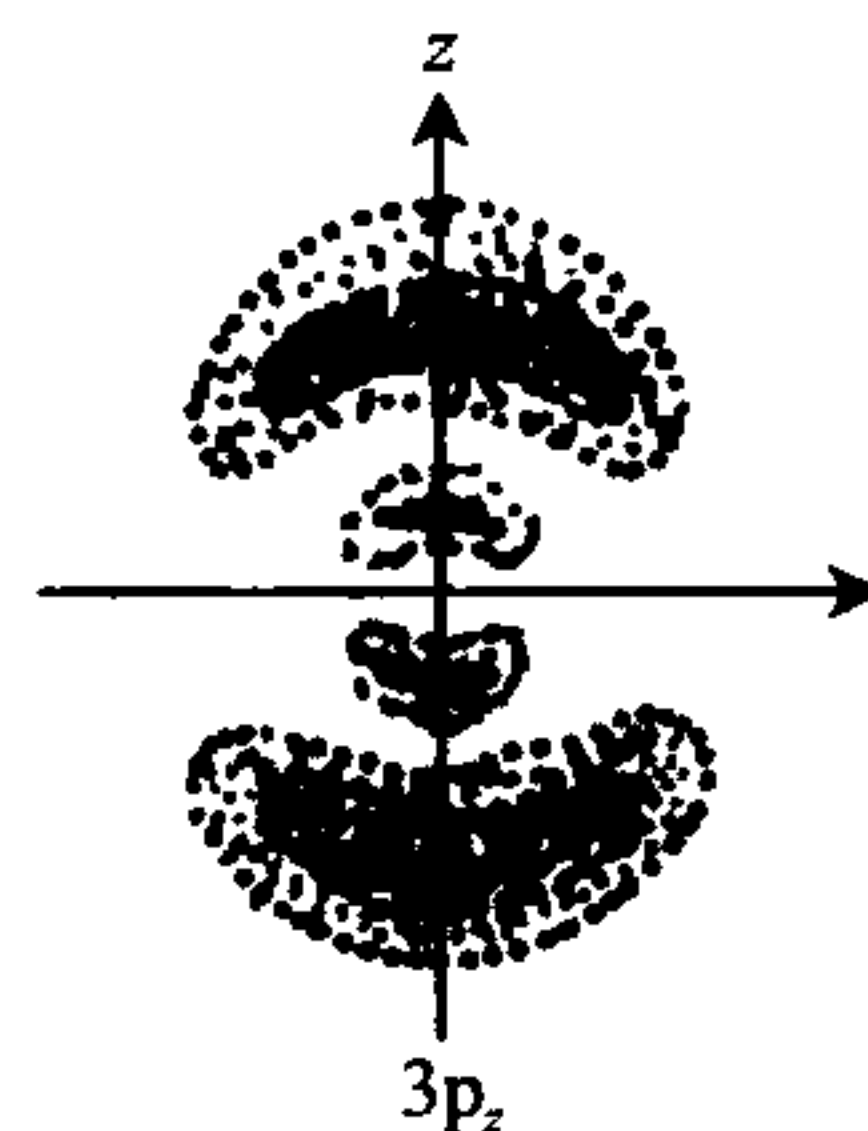


图 6.5  $3p_z$  电子云示意图

**【例 8】**从鲍林的原子轨道能级图可得到哪些信息？为什么说鲍林的能级图是近似能级图？

**解答** (1) 在多电子原子中,能级用  $n$  和  $l$  共同决定,所以原子轨道的能量是由  $n$  和  $l$  共同决定的。 $n$ 、 $l$  相同的轨道,能量相同,同处一个能级。如  $1s$  能级、 $2s$  能级、 $2p$  能级,等等。

(2)  $n$  不同、 $l$  相同的能级次序是  $n$  越大,能量越高 ( $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < \dots$ )。这可从两方面理解,其一,由电子的径向分布图可知, $n$  越大,电子离核的平均距离越远,能量越高。其二, $n$  越大,填入内层轨道的电子数越多,屏蔽效应越大,有效核电荷越小,所以轨道能量越高。

(3)  $n$  相同、 $l$  不同的次序是, $l$  越大,能量越高。这可用“钻穿”效应来解释。钻穿能力以  $ns > np > nd > nf$  的次序依次减小。由于钻穿作用引起的能级分裂,是造成能级交错的主要原因。

(4) 能量相近的能级形成能级组。目前有 7 个能级组与元素周期表中 7 个周期相对应,所以能级组的划分,是元素周期表中的元素划分为周期的本质原因。

但必须指出,鲍林“能级图”仅仅反映出多电子原子中原子轨道能量的近似高低,不应认为所有元素原子的能级高低都是一成不变的。例如氢原子与其他原子的能级高低有明显区别。但按照鲍林能级图中各轨道能量高低的顺序来填充电子的话,所得结果与光谱实验得到的各元素原子中电子排布情况大致相符合。

**【例 9】**什么叫做中心势场模型、屏蔽效应和钻穿效应？

**解答** 用量子力学讨论多电子原子结构时,目前对薛定谔方程还不能精确求解,而只能进行某些近似处理。一般来说,多采用单电子的力场模型或称中心势场模型来研究。即把多电子原子当作类氢原子来看待,即在研究多电子原子中第  $i$  个电子的运动状态时,把其余  $(Z-1)$  个电子对该电子的静电排斥作用看做抵消了

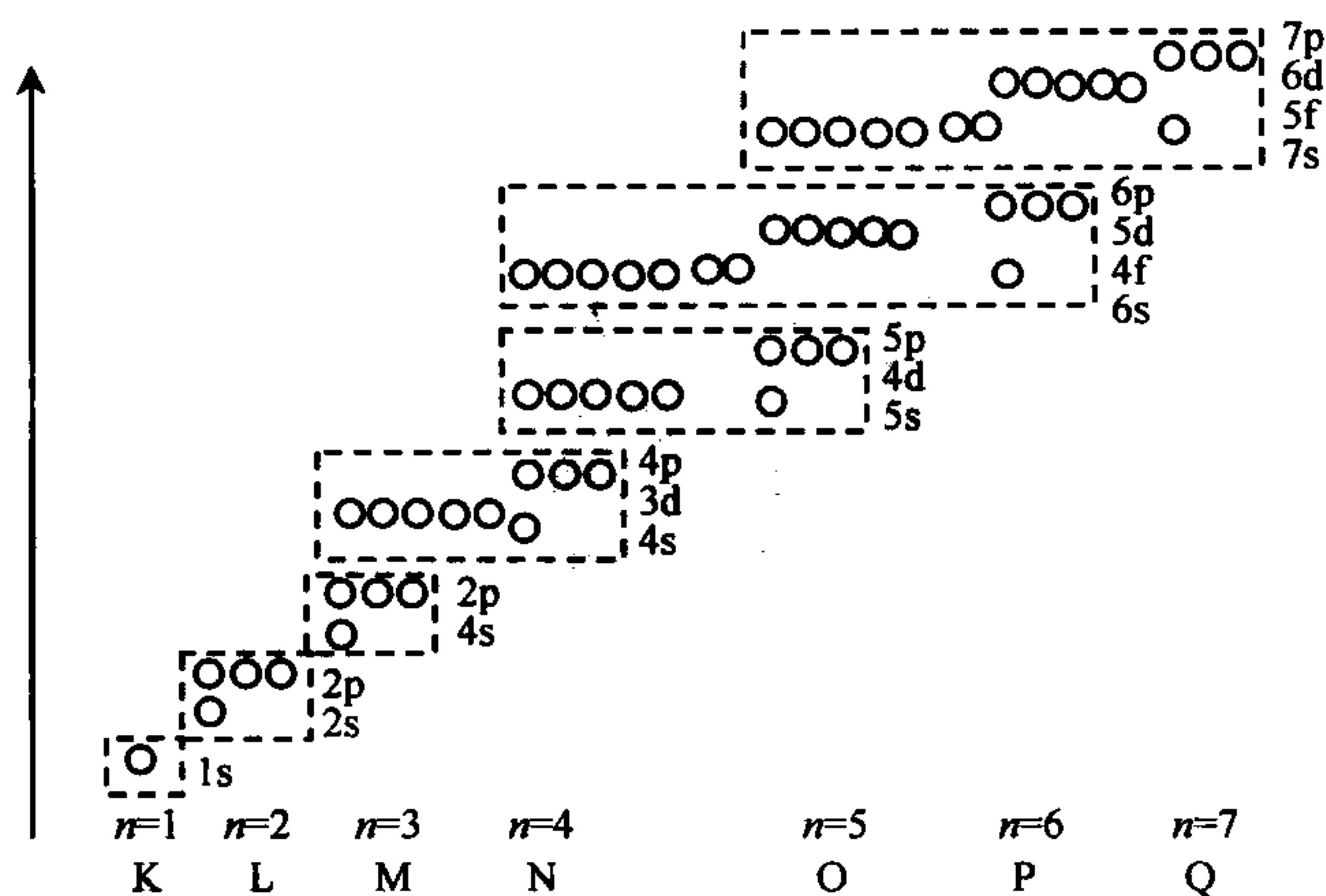


图 6.6 原子轨道近似能级图

原子核对该电子的一部分吸引力,形成一个中心势场。抵消的部分若用屏蔽常数  $\sigma_i$  来表示,则多电子原子中第  $i$  个电子的能量公式应改写为

$$E_i = -\frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^2} \times 13.6 \text{ (eV)} = -\frac{Z^{*2}}{n_i^2} \times 13.6 \text{ (eV)}$$

式中  $Z^*$  称为有效核电荷,  $\sigma_i$  称为第  $i$  个电子的屏蔽常数。这种由核外电子云抵消部分核电荷的作用,称为“屏蔽效应”。

“钻穿效应”主要是指  $n$  相同、 $l$  不同的原子轨道,由于电子云径向分布不同,电子穿过内层钻穿到核附近,而回避了其他电子屏蔽的能力,从而使原子轨道能量不同的现象。

**【例 10】**在元素周期表中,元素按外围(亦称价壳层)电子构型可分为几个区域? 各区域价电子构型有何特征? 什么叫过渡元素?

**解答** 元素按价电子构型可分为五个区域:

- |       |                                 |                                                         |
|-------|---------------------------------|---------------------------------------------------------|
| s 区:  | $(n-1)p^6 ns^{1\sim 2}$         | 包括第 1 和第 2 直列;                                          |
| p 区:  | $np^{1\sim 6}$                  | 包括第 13~18 直列的元素;                                        |
| d 区:  | $(n-1)d^{1\sim 9} ns^{1\sim 2}$ | 包括第 3~10 直列的元素;但 46 号 Pd 元素属例外,为 $[\text{Kr}]4d^{10}$ ; |
| ds 区: | $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$      | 包括第 11、12 两个直列;                                         |
| f 区:  | $(n-2)f^x (n-1)d^1 ns^2$        | $(x=1\sim 14)$ ,                                        |
|       | $(n-2)f^{x+1} ns^2$             | $(x=1\sim 13)$ ,包括 La 系及 Ac 系元素共两行,分排于周期表的下端。           |

过渡元素根据不同的意见,一般有 3 种划分方法:

1. 从第 3 列到第 10 列,共 8 个直列连同铜共 25 个元素。这种划分的结构特征是 d 轨道未充满,但其中 46 号元素 Pd 例外。

2. 所有副族元素均为过渡元素,即从第 3 直列到第 12 直列(d 区和 ds 区)。

3. 从第 3 直列到第 11 直列,不包括第 12 直列。

La 系元素及 Ac 系元素由于填充的 f 电子被称为内过渡元素。

**【例 11】**元素的电离能有何变化规律?

**解答** 元素电离能的变化有以下规律:

(1) 第一电离能最小,第二电离能次之,所以有  $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$  的规律。

(2) 在同一周期中,以稀有气体的电离能最大,碱金属的电离能最小。总的来说,从左到右呈增大的趋势。但增大的幅度随周期数的增大而减小。第二、三周期元素从左到右有两个转折,因为全满( $s^2$ )、半满( $p^3$ )电子构型的元素均比前后相邻两原子的电离能大。

(3) 同一主族元素,从上到下电离能减小,金属性增强。第 1 直列的 Cs 是最活泼的金属。稀有气体 He 的第一电离能最大。过渡金属变化不大规则。

电离能可以利用多电子原子中,各轨道的能量公式进行计算:

$$E_i = -R \cdot \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^2}$$

若将主量子数  $n$  以有效主量子数  $n'$  代替,其对应关系如下

$n$	1	2	3	4	5	6
$n'$	1	2	3	3.7	4.0	4.2

由斯莱特规则计算  $\sigma$  值,可以计算轨道电子的能量。知道原子和不同程度电离的离子总能量,利用两者之差就可求得各级电离能。具体计算参看例 16。

**【例 12】**为什么电离能都是正值? 而电子亲和能却有正、有负? 电子亲和能的大小与哪些因素有关? 在周期表中元素的电子亲和能有何变化趋势?

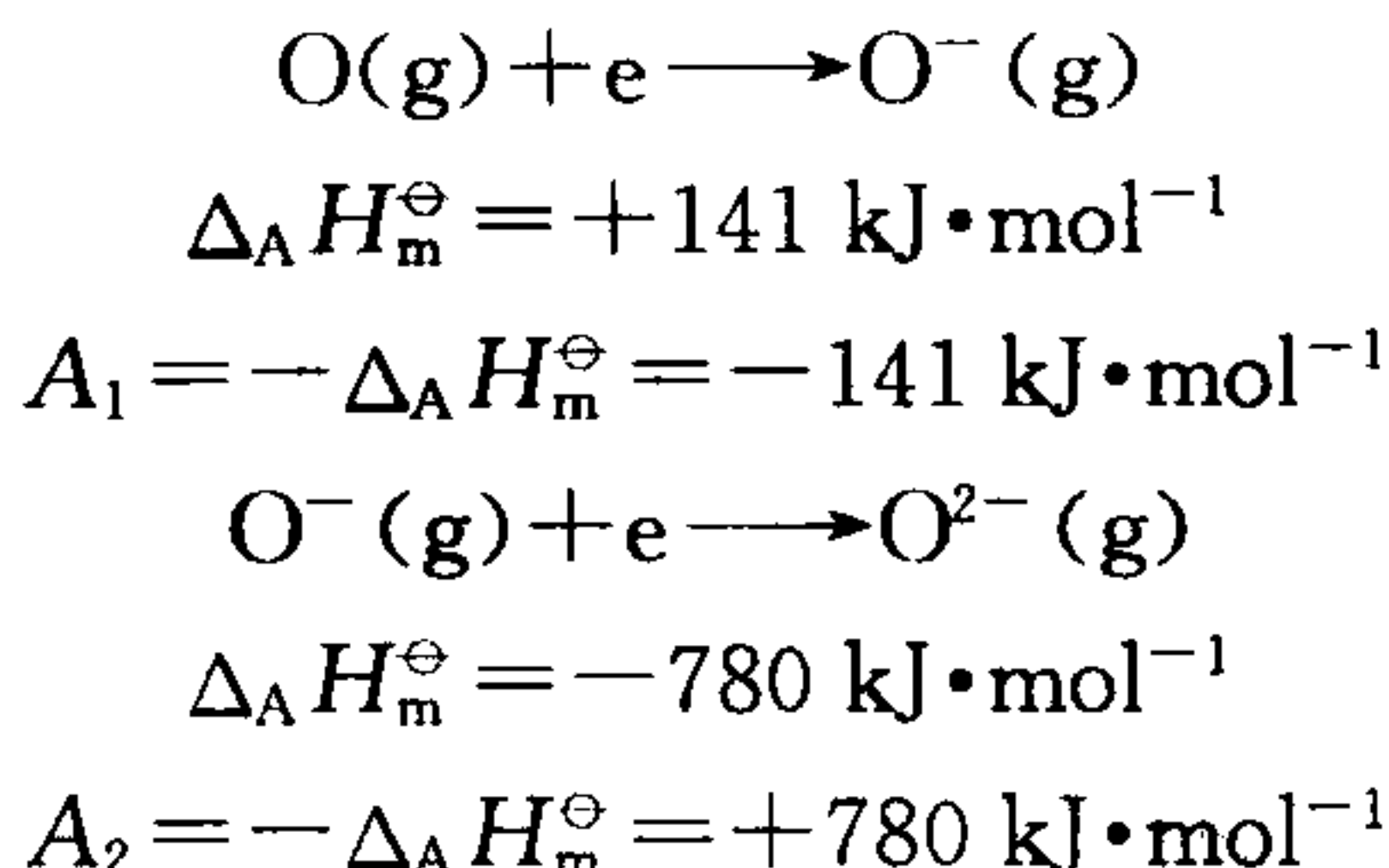
**解答** 按照热力学的惯例,吸热反应的焓变为正,所以电离能均为正值。放热反应的焓变应记为负值,但在文献中给出的活泼非金属的电子亲和能均为正值,两者正好相反。为了与文献所给数值在符号上保持统一,因此定义电子亲和能等于电子亲和反应焓变的负值(即  $A = -\Delta_A H_m^\ominus$ )。这一定义是从化学角度出发的。在物理学上,则把元素的电子亲和能定义为相应负离子的电离能。比如,原子的第一电子亲和能对应下述反应所吸收的能量



因此,活泼非金属元素如氧的第一电子亲和能为正,这样就不存在正、负号上的麻烦了。而第二电子亲和能为负值,这是由于带负电荷的离子排斥外来电子,若要结



合电子,必须吸收能量以克服电子的斥力。



元素的电子亲和能的大小与多种因素有关,其中最主要的是原子的半径,加入的电子受到的屏蔽和加入的电子进入具体的轨道等因素。电子亲和能随原子半径的增大而减小,随原子的电子构型对新加入电子的屏蔽减小而增大,当其他因素固定时,新加入的电子进入s轨道,电子亲和能最大,并依次进入p、d、f轨道而递减。其具体的变化规律有:

(1) 同一周期从左到右随原子序数增大,电子亲和能总的趋势是增大的,但当中性原子具有稳定的半满或全满的电子构型时,该元素的电子亲和能明显变小。

(2) 同一主族,一般从上到下电子亲和能变小,这主要是原子半径增大所引起。但第13~17直列的第一个元素的电子亲和能呈现反常。虽然第二周期的B、C、N、O、F有强的接受电子倾向,但由于原子半径较小,加入电子后负电荷密集,电子间的排斥作用剧增,反而导致电子亲和能比它下面的一个元素为小。综合(1)、(2),在周期表中具有最大电子亲和能的元素是氯。

(3) 元素的逐级电子亲和能越来越小,如氦原子,第一、二、三电子亲和能分别为 $-6.755 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-800.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-1290.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**【例 13】** 鲍林是如何标度电负性的? 电负性有何递变规律? 试计算氢原子的电负性(已知: H—H 键的键能为  $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; F—F 键的键能为  $155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; H—F 键的键能为  $565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

**解答** 鲍林在确定电负性的标度时,假定同种原子(纯共价)的化学键(A—A、B—B)的键能为  $E_{\text{AA}}$ 、 $E_{\text{BB}}$ ,当它们生成新的化学键 A—B(亦为纯共价),则键能  $E_{\text{A—B}}$  等于  $E_{\text{AA}}$  和  $E_{\text{BB}}$  的几何平均值。

$$E_{\text{AB}} = \sqrt{E_{\text{AA}} \cdot E_{\text{BB}}}$$

实际上 A—B 并非纯共价,从实验测得 A—B 的离解能为  $D_{\text{AB}}$ ,两者之差以  $\Delta$  表示,则  $\Delta = D_{\text{AB}} - E_{\text{AB}}$ ,鲍林将这个偏差  $\Delta$  与生成化学键中不同原子吸引电子的能力相联系,并取得如下公式

$$\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}} = 0.102\Delta^{1/2}$$

$\chi_A$  及  $\chi_B$  分别表示元素 A 及元素 B 的电负性,并人为规定氟的电负性  $\chi_F = 4.00$ , 这样便可利用以上各式求得其他元素的电负性。其递变规律:

(1) 金属元素的电负性数值较小,非金属元素的电负性数值较大。 $\chi = 2$  是金属与非金属的近似分界点。

(2) 同一周期,从左到右,电负性递增。在主族中,从上到下,电负性递减。因此电负性大的元素集中在右上角,以氟为最大;电负性小的元素集中在左下角,以铯为最小。过渡元素的电负性从左至右不像主族元素那样有规律递增,这是由于过渡元素的有效核电荷  $Z^*$  非单调上升所致。第 13~17 直列元素中第四周期的 Ga、Ge、As、Se、Br 比第三周期的 Al、Si、P、S、Cl 的电负性反而高,是由于第四周期比第三周期相应元素多 10 个 d 电子,有效核电荷增大较多所致。第 4~12 列过渡元素第三系列比第二系列相应元素电负性大,则是由于第三系列过渡元素比第二系列相应元素多 14 个 f 电子,有效核电荷增大较多所致。

(3) 电负性相差大的元素形成的化合物,离子键倾向较强,电负性相近或相同的非金属元素,则以共价键结合。

(4) 元素的电负性还与该元素的氧化态以及该元素所处的周围环境有关。如 Mn(VII) 的电负性要比 Mn(II) 大;  $H_3C-X$  中的碳原子的电负性小于  $F_3C-X$  中碳原子的电负性。

所以,从以上来看,电负性是一个比较复杂的性质。

计算氢原子的电负性值

$$E_{H-F} = \sqrt{436 \times 155} = 260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta = 565 - 260 = 305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\chi_F - \chi_H = 0.102(305)^{1/2}$$

因为 F 的电负性人为规定为 4.00,所以

$$\chi_H = 2.20$$

**【例 14】**质量为 10 g 的子弹运动,若它的位置准确测定到 0.01 cm,其速度的测不准情况如何?

**解答** 子弹属于宏观物体,根据测不准关系式知

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$$

$$\Delta v = \frac{h}{4\pi m \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{4 \times 3.1416 \times 10^{-2} \text{ kg} \times 10^{-4} \text{ m}}$$

∴

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

∴

$$\Delta v = 5.3 \times 10^{-29} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\Delta v$  的值很小,说明宏观物体的速度和位置是可同时准确测量的。但对微观粒子(如电子)的运动来说,由于质量很小( $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$  kg),如果考虑到原子的直径其数量级为  $10^{-8}$  cm ( $1 \times 10^{-10}$  m),那么电子的位置的合理准确度至少应为  $10^{-9}$  cm ( $1 \times 10^{-11}$  m),其速度的测不准情况为

$$\begin{aligned}\Delta v &= \frac{h}{4\pi m \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{4 \times 3.1416 \times 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^{-11} \text{ m}} \\ &= 5.8 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}\end{aligned}$$

说明速度的不准确量很大,因此,对于电子等微观粒子来说,服从测不准关系式。

**【例 15】** 计算铁( $Z=26$ )原子中,与 3d 电子相关联的  $\sigma$ 、 $Z^*$  和  $E_{3d}$

**解答** 铁原子的核外电子排布分成的轨道组为

$$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 3d^6, 4s^2$$

$\because$  4s 处在 3d 的外层,故对 3d 内层电子没有屏蔽作用。根据斯莱特规则,处在 3d 层的电子,其内轨道组各个电子对外轨道组的屏蔽常数均看做 1.00,处在 3d 层的电子互相屏蔽常数可看做 0.35。为此

$$\sigma = 18 \times 1.00 + 5 \times 0.35 = 19.75$$

$$Z^* = 26 - 19.75 = 6.25$$

$$E_{3d} = -13.6 \times \frac{(6.25)^2}{3^2} = -59 \text{ (eV)}$$

**【例 16】** 求锂原子( $Z=3$ )的第一电离能。

**解答** 中性锂原子的总能量

$$E_{\text{Li}} = 2 \left[ -13.6 \frac{(3-0.3)^2}{1^2} \right] + 1 \times \left[ -13.6 \frac{(3-1.7)^2}{2^2} \right]$$

正一价锂离子总能量

$$E_{\text{Li}^+} = 2 \times \left[ -13.6 \times \frac{(3-0.3)^2}{1^2} \right]$$

锂原子的第一电离能

$$I_1 = E_{\text{Li}} - E_{\text{Li}^+} = 1 \left[ -13.6 \frac{(3-1.7)^2}{2^2} \right] = 5.746 \text{ (eV)}$$

## 习 题

### 一、选择题

1. 原子半径最接近下列哪个数据( )。

- (A)  $1 \mu\text{m}$       (B)  $1 \text{ nm}$       (C)  $1 \text{ pm}$       (D)  $1 \text{ fm}$
2. 最先成功解释氢光谱的学者是( )。
- (A) 汤姆逊      (B) 德布罗意      (C) 玻尔      (D) 海森堡
3. 量子力学的一个轨道( )。
- (A) 与玻尔理论中的原子轨道等同  
 (B) 指  $n$  具有一定数值时的一个波函数  
 (C) 指  $n, l$  具有一定数值时的一个波函数  
 (D) 指  $n, l, m$  三个量子数具有一定数值时的一个波函数
4. 在多电子原子中,各电子具有下列量子数,其中能量最高的电子是( )。
- (A)  $2, 1, -1, \frac{1}{2}$     (B)  $2, 0, 0, -\frac{1}{2}$     (C)  $3, 1, 1, -\frac{1}{2}$     (D)  $3, 2, -1, \frac{1}{2}$
5. 下列电子的各套量子数,可能存在的是( )。
- (A)  $3, 2, 2, \frac{1}{2}$       (B)  $3, 0, 1, \frac{1}{2}$       (C)  $2, -1, 0, -\frac{1}{2}$     (D)  $2, 0, -2, \frac{1}{2}$
6. 当基态原子的第六电子层只有 2 个电子,则原子的第五电子层的电子数为( )。
- (A) 肯定为 8 电子      (B) 肯定为 18 电子  
 (C) 肯定为 8~18 个电子    (D) 肯定为 8~32 个电子
7. 在多电子原子中,轨道能量是由( )决定的。
- (A)  $n$ (主量子数)    (B)  $n$  和  $l$       (C)  $n, l, m$       (D)  $n$  和  $m$
8. 下列基态原子中,第一电离能最大的是( )。
- (A) B      (B) C      (C) N      (D) O
9. 下列元素属人造元素的是( )。
- (A) Sm      (B) Cm      (C) Sc      (D) Ac
10. 钻穿效应使屏蔽效应( )。
- (A) 增强      (B) 减弱  
 (C) 无影响      (D) 增强了外层电子的屏蔽作用
11. 按周期表排列,元素 Be、B、Mg、Al 的电负性大小顺序为( )。
- (A)  $B > Be > Al > Mg$       (B)  $B > Al > Be > Mg$   
 (C)  $B > Be \approx Al > Mg$       (D)  $B < Al < Be < Mg$
12. 某金属  $M^{2+}$  离子的第三层中有 15 个电子,该金属的名称是( )。
- (A) Fe      (B) Mn      (C) Co      (D) Ni
13. 以下元素的原子半径递变规律是( )。



- (A)  $\text{Be} < \text{B} < \text{Na} < \text{Mg}$  (B)  $\text{B} < \text{Be} < \text{Mg} < \text{Na}$   
 (C)  $\text{Be} < \text{B} < \text{Mg} < \text{Na}$  (D)  $\text{B} < \text{Be} < \text{Na} < \text{Mg}$

14. 从元素 Sc 到 Zn 的基态原子填入电子的量子数表示为( )。  
 (A)  $n=3, l=1$  (B)  $n=3, l=2$  (C)  $n=4, l=1$  (D)  $n=4, l=2$
15. 在周期表中,第一电子亲和能具有最大值的元素是( )。  
 (A) 氟 (B) 氯 (C) 溴 (D) 氧
16. 如氢原子的电离能为 13.6 eV,则  $\text{He}^+$  的电离能应为( )。  
 (A) 13.6 eV (B) 6.8 eV (C) 79 eV (D) 54.4 eV
17. 下列各元素中,符合前六个电离能(eV)的是( )。

$IE_1$	$IE_2$	$IE_3$	$IE_4$	$IE_5$	$IE_6$
11	24	48	64	392	490

- (A) B (B) C (C) N (D) O
18. 如果电子都处于最稳定的玻尔轨道中的正常氢分子的直径为 220 pm,则电子处在第三玻尔轨道的假想分子的直径为( )。  
 (A) 880 pm (B) 660 pm (C) 1320 pm (D) 1980 pm
19. 普朗克常数  $h$  是自然界的一个基本常数,它的数值是( )。  
 (A)  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$  (B)  $6.02 \times 10^{-31} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$   
 (C)  $6.625 \times 10^{-37} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$  (D)  $6.02 \times 10^{23} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$
20. 将一个基态氢原子的电子转移到无限远的地方,需要  $2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$  的能量。若将一个电子由  $n=3$  的玻尔轨道激发到  $n=\infty$  的轨道所需的能量为( )。  
 (A)  $2.42 \times 10^{-19} \text{ J}$  (B)  $3.63 \times 10^{-19} \text{ J}$   
 (C)  $7.26 \times 10^{-19} \text{ J}$  (D)  $4.84 \times 10^{-19} \text{ J}$

## 二、填空题

- 微观粒子运动的共性是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
- 氢原子的玻尔半径与原子半径的区别是:玻尔半径是\_\_\_\_\_,而原子半径是\_\_\_\_\_。
- 氢原子的电子能级由\_\_\_\_\_决定,而锂原子的电子能级由\_\_\_\_\_共同决定。
- La 系元素的价电子构型为\_\_\_\_\_,锆与铪性质相似是由于\_\_\_\_\_。
- 当  $n=4$  时,电子层的最大电子容量为\_\_\_\_\_。如果没有能级交错,其各轨道能级的顺序将为\_\_\_\_\_。实际上 4f 第一个电子将在周期表中

- 第\_\_\_\_\_周期、\_\_\_\_\_元素中的第\_\_\_\_\_个元素中出现。该元素的名称为\_\_\_\_\_。
6. 基态氢原子的 1s 电子在距核 53 pm 附近的\_\_\_\_\_中出现的\_\_\_\_\_最大,这是因为距核较近时,\_\_\_\_\_虽大,\_\_\_\_\_却较小,因而\_\_\_\_\_较小;距核较远时,\_\_\_\_\_虽较大,\_\_\_\_\_却很小,因而\_\_\_\_\_也较小之故。
7. 在某一周期,其稀有气体原子最外层电子构型为  $4s^2 4p^6$ ,其中有 A, B, C, D 四种元素,已知它们的最外层电子数分别为 2, 2, 1, 7, A, C 的次外层电子数为 8。B, D 的次外层电子数为 18, 则: A \_\_\_\_\_、B \_\_\_\_\_、C \_\_\_\_\_、D \_\_\_\_\_。
8.  $Z=46$  的元素的电子构型为\_\_\_\_\_,其元素名称为\_\_\_\_\_。
9. 在过渡元素及 La 系元素中,以前认为自然界不存在,而现在已发现有少量存在的这两个元素名称是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。
10. 如果有第八周期,则其最终的未知稀有气体,以电子数表示的电子层结构为\_\_\_\_\_,其原子序数为\_\_\_\_\_。
11. 在元素周期表中,按外电子构型可将它们分为\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_五个区域,其各区的价电子通式为:\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_。
12. 在多电子原子中,电子的能量是由  $E = -R \cdot \frac{(Z-\sigma)^2}{n^2}$  决定的,式中  $Z$  是\_\_\_\_\_;  $(Z-\sigma)$  是\_\_\_\_\_,  $\sigma$  是\_\_\_\_\_;  $R$  是\_\_\_\_\_。若  $n=1$ ,  $R$  以电子伏特表示,其值为\_\_\_\_\_;若以  $\text{m}^{-1}$  表示,为\_\_\_\_\_;若以  $\text{J} \cdot \text{e}^{-1}$  表示,则为\_\_\_\_\_;若以  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示,则为\_\_\_\_\_。
13. 令氢原子的波函数为  $\psi$ , 则  $|\psi|^2$  表示\_\_\_\_\_,  $|\psi|^2 d\tau$  表示\_\_\_\_\_ ( $d\tau$  为空间微体积)。基态时氢原子的玻尔半径为\_\_\_\_\_ pm。

### 三、问题与计算

1. 某元素位于第五周期第五副族,写出元素符号和 +3 氧化态离子的电子构型;用四个量子数表示该离子的最外层电子的运动状态。
2. 在氢原子的激发态中,4s 和 3d 哪一个状态的能量高? 在钾原子中,4s 和 3d 哪一个状态的能量高,为什么?
3. 根据原子核外电子的排布规律,试推断 115 号元素的电子结构,并指出它可能与哪个元素的性质相似?

4. 试画出 s, p, d 原子轨道角度部分的二维平面图。
5. 画出氢原子的 4s 及 3d 径向分布函数图, 并对该图加以说明。
6. 价电子构型满足下列条件的是哪一族的哪一个元素:
  - (1) 量子数  $n=4, l=0$  的电子有两个和量子数  $n=3, l=2$  的电子有 6 个。
  - (2) 4s 与 3d 为半满的元素。
  - (3) 具有 4 个 p 电子的元素。
7. 已知某元素在氦之前, 当此元素的原子失去一个电子后, 在其角量子数为 2 的轨道内恰好达到全满, 试推断该元素的名称, 并说明它属哪一族。
8. 试从原子结构解释以下各项:
  - (1) 逐级电离能总是  $I_1 < I_2 < I_3 \dots$ 。
  - (2) 第二、第三周期的元素由左到右第一电离能逐渐增大并出现两个转折点。
  - (3) 电离能总为正, 且数值上大于电子亲和能。
9. 写出下列离子的电子构型, 并确定基态时未成对的电子数目。
 

${}_{22}\text{Ti}^{3+}$        ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$        ${}_{42}\text{Mo}^{3+}$
10. 根据电子构型预测下列元素的最高氧化态。
 

Mg      Cr      Au
11. 下列各组元素中, 哪一个元素的第一电离能较高。
 

Li 和 Cs; Na 和 Cl; N 和 O; Cu 和 Zn。
12. 汞原子某个电子跃迁能量改变值为  $274 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 计算相应光子的频率及波长。
13. 若电子在 10000 V 电压下加速, 运动速度达到  $5.9 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 试计算电子的德布罗意波长。(已知电子的近似质量为  $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ )
14. 用斯莱特方法计算 Mg ( $Z=12$ ) 元素的第一电离能。
15. 用 Pauling 的方法计算 Br 的电负性。(已知: Br—Br  $190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , H—H  $432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , H—Br  $362 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\chi_{\text{H}}=2.20$ )
16. 一个质量为 200 g 的垒球, 以每秒 30 m 的速度向前飞行, 试计算该球运动的波长(以 pm 表示), 从这一计算能得出何种结论?

## 习题参考答案

- 一、1. (B); 2. (C); 3. (D); 4. (D); 5. (A); 6. (C); 7. (B); 8. (C); 9. (B);  
 10. (B); 11. (C); 12. (C); 13. (B); 14. (B); 15. (B); 16. (D); 17. (B); 18. (D);  
 19. (A); 20. (A)。
- 二、1. 波粒二象性, 不确定原理(或位置与动量不能同时确定)。

2. 氢原子的最小轨道( $n=1$ )半径, 共价半径。
3. 主量子数( $n$ ), 由主量子数( $n$ )及角量子数( $l$ )。
4.  $(n-2)f^x(n-1)d^1ns^2$  或  $(n-2)f^{x+1}ns^2$ , 镧系收缩的影响而造成的。
5. 32。  $E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$ 。 6、La系、 2。 铈(Ce)。
6. 球壳、 几率, 几率密度, 球壳总体积, 几率; 球壳总体积, 几率密度, 几率。
7. Ca、 Zn、 K、 Br。
8.  $[\text{Kr}]4d^{10}$ , 钯[Pd]。
9. 铈、 铀。
10. 2、 8、 18、 32、 50、 32、 18、 8, 168。
11. s区、 p区、 d区、 ds区、 f区,  $(n-1)p^6ns^{1\sim 2}$ 、  $np^{1\sim 6}$ 、  $(n-1)d^xns^2$  或  $(n-1)d^{x+1}ns^1$ 、  $(n-1)d^{10}ns^{1\sim 2}$ 、  $(n-2)f^x(n-1)d^1ns^2$  或  $(n-2)f^{x+1}ns^2$ 。
12. 核电荷(原子序数); 有效核电荷, 屏蔽常数; 里德伯常数。 13.6 eV;  $1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ;  $2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{e}^{-1}$ ;  $1312.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
13. 几率密度, 几率。 52.9 pm。

三、1. Nb,  $[\text{Kr}]4d^2$

$$n=4, l=2, m_l = -2, m_s = -\frac{1}{2}$$

$$n=4, l=2, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$$

2. 在氢原子的激发态中,  $E_{4s} > E_{3d}$   
在钾原子中,  $E_{4s} < E_{3d}$ 。

在单电子体系中,核外电子的能量只取决于主量子数( $n$ );在多电子体系中,核外电子的能量不仅取决于主量子数( $n$ ),还取决于角量子数( $l$ )。对于钾原子的核外电子的能量还存在能级交错现象: $E_{3d} > E_{4s}$ 。

3.  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^3$ ,它可能与 Bi 元素的性质相似;
6. (1)该元素价电子构型为  $3d^64s^2$ ,应为Ⅷ类的 Fe;  
(2)该元素价电子为  $3d^54s^1$ ,应为ⅥB族的 Cr;  
(3)ⅥA族元素均可。
9.  ${}_{22}\text{Ti}^{3+}$  1个,  ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$  5个,  ${}_{42}\text{Mo}^{3+}$  3个。
10. Mg +2, Cr +6, Au +3。
11. Li; Cl; N; Zn。
12.  $\nu = 6.866 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ;  $\lambda = 4.367 \times 10^{-7} \text{ m}$ 。
13.  $\lambda = 12 \text{ pm}$ 。
14. 9 eV。
15. 3.09。
16.  $\lambda = 1.104 \times 10^{-34} \text{ m} = 1.104 \times 10^{-22} \text{ pm}$ 。

由于波长很小,所以客观物体的波动性体现不出来。



## 第7章 化学键与分子、晶体结构

化学键理论是化学原理中最重要的组成部分。其主要内容包括共价键、离子键和金属键理论。无机化学中金属键理论只作一般介绍。对其他内容,要求能从基本要点出发,了解分子结构(简单分子构型、键角、键长等),认识分子间作用力,认识分子性质(稳定性、反应性、物质的聚集状态、颜色、溶解性和电学磁学性质等)与结构特点的内在联系。为了使结构理论在无机化学中有充分的体现,方便读者总结、运用,本章还叙述了晶体、氧化物、铝硅酸盐、多酸等有关内容。

### 7.1 路易斯结构式

路易斯结构理论又称为八隅体理论。该理论对描述非过渡元素共价化合物的键合情况比较简单、适用,但例外也不少。因为共价化合物中有奇电子化合物、缺电子化合物和富电子化合物,它们都不服从八隅体理论。

该理论的基本要点:1. 一个共价化合物(或共价分子)能够稳定存在,是由于电子对的共享,使每个原子能够形成一种稳定的稀有气体电子构型;2. 在构成路易斯结构时,原子提供的价电子数,是按周期表的族数给出的;3. 在两原子间路易斯结构的表示为一对“小黑点”或横短线相联结。

路易斯结构式的写法,对于简单的分子或离子通过观察即可确定。但对较复杂的分子或离子,必须首先通过计算,知道分子(或离子)中 $\sigma$ 键、 $\pi$ 键、孤对电子对的数目。设 $n_v$ 为价电子对数(分子或离子中所有原子价电子数加上离子的电荷的总和被2除,单数也算一对), $n_\sigma$ 、 $n_\pi$ 、 $n_l$ 分别表示 $\sigma$ 、 $\pi$ 、孤对电子对数, $q$ 表示分子式中重原子数目, $h$ 表示轻原子(氢原子)数目,按八隅规则有如下关系:

$$n_v = n_\sigma + n_\pi + n_l$$

重原子成环时应有,

$$n_\sigma = q + h$$

$$n_\pi = 3q - n_v$$

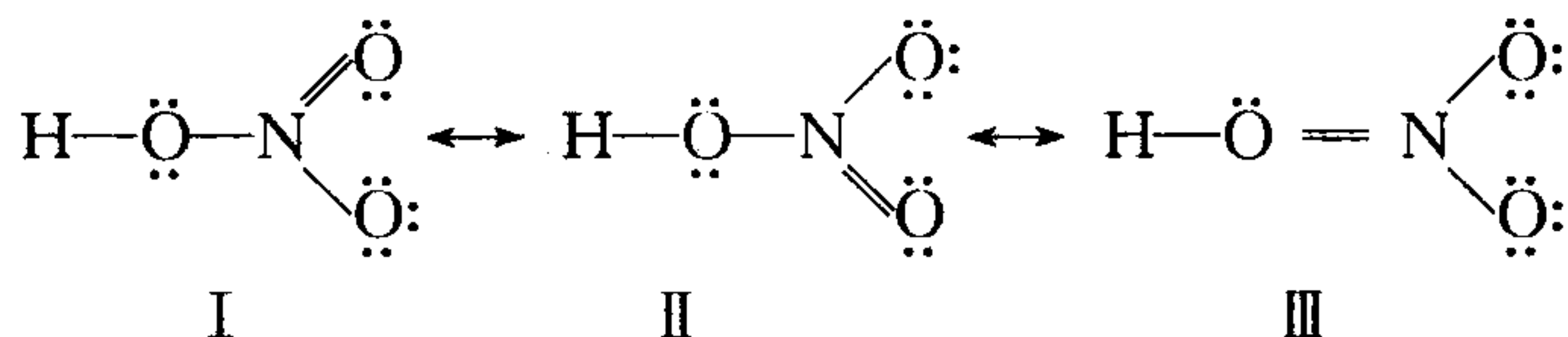
重原子成链时应有,

$$n_\sigma = q + h - 1$$

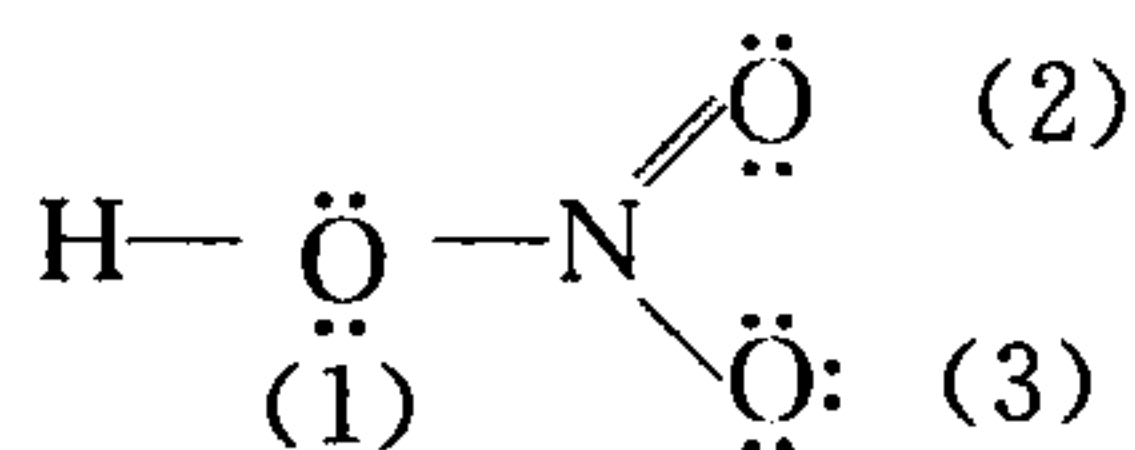
$$n_\pi = 3q - n_v + 1$$

接下来进行原子排布。链状分子中,一般电负性较小的原子居中,而氢原子及电负性较大的原子(如氧原子、氯原子等)则处于端基的位置。在环状分子中,三元

环一般不予考虑,因为三无环中原子之间的张力导致环状分子不稳定。依次排好所有各个原子的相对位置后,两原子间以短线相连;孤对电子用一对“小黑点”先从端基原子排起,依次到各个原子(每个原子周围应有 4 对电子;氢原子应为一对),使其达到所计算的孤对电子对数目。若排列方式不止一种时,应将所有一一列出。对同一分子(或离子),在几种较稳定的排布中,彼此排列方式互为共振结构式。例如  $\text{HNO}_3$  可能的路易斯结构式为



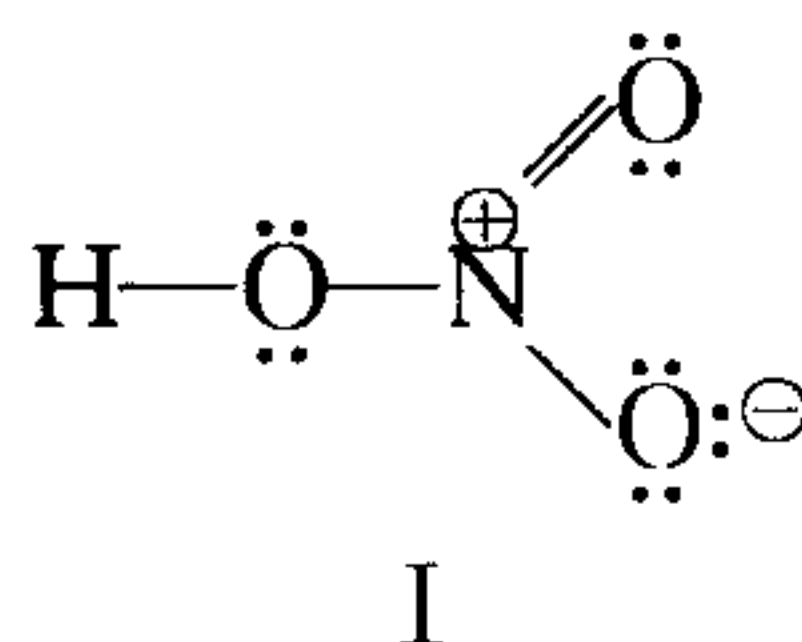
在路易斯结构式中,有时要注明各原子的形式电荷( $Q_F$ )。形式电荷只表示各原子积累电荷的相对多寡,它并不意味该化合物是离子化合物,也不是各元素由电负性所决定的各原子所带的实际电荷,更不能说明形式电荷与元素本身的性质有任何联系,它只是表示在这种原子排布中,各原子相对比较而得的表观电荷。形式电荷应等于元素原子的价电子数减去成键电子对数,再减去本身含有的孤电子数。例如:在  $\text{HNO}_3$  分子中的第(I)共振结构式中



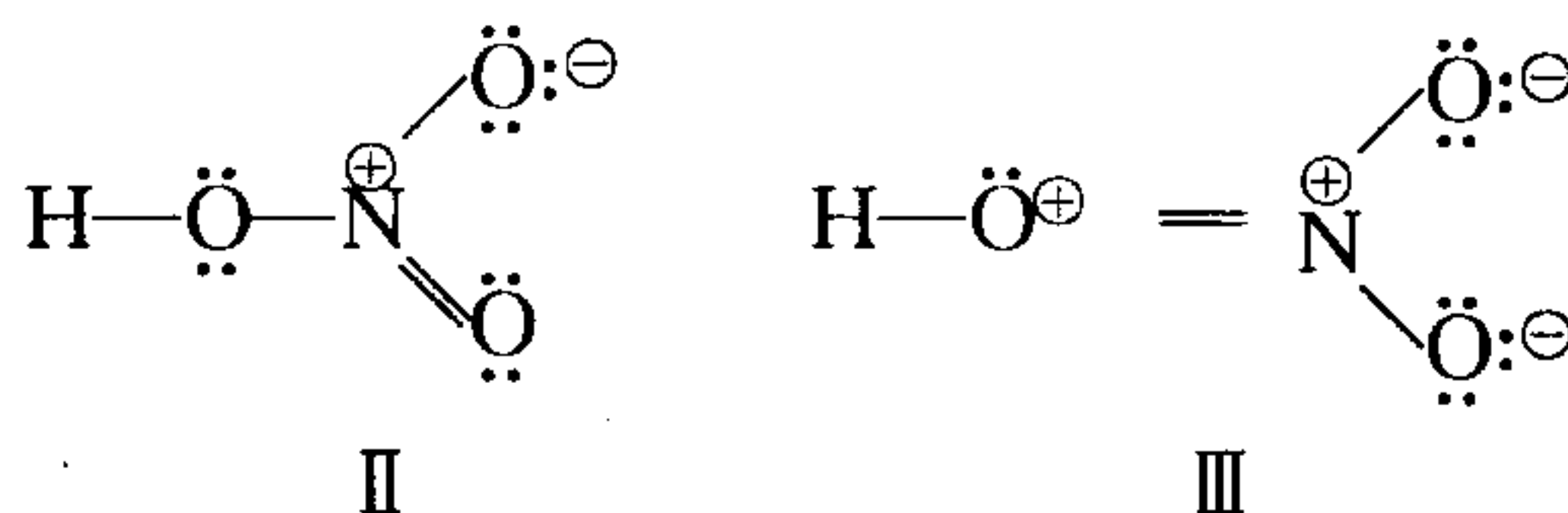
各元素原子的形式电荷计算如下

$$\begin{array}{lll}
 Q_{F(\text{H})} = 1 - 1 = 0 & Q_{F(\text{N})} = 5 - 4 = +1 & Q_{F(\text{O}_{(1)})} = 6 - 2 - 4 = 0 \\
 Q_{F(\text{O}_{(2)})} = 6 - 2 - 4 = 0 & Q_{F(\text{O}_{(3)})} = 6 - 1 - 6 = -1 &
 \end{array}$$

所以  $\text{HNO}_3$  分子中(1)的形式电荷的表示如下



依次可计算(II)和(III)式中各原子的形式电荷为



形式电荷的计算,大大有利于分子的路易斯结构式的正确书写。因为形式电

荷是分子稳定性的标志。若一个分子的路易斯结构中各元素原子的形式电荷为零,该结构式是最稳定的;若两相邻原子间的形式电荷为同号,这种结构是不稳定的,可不考虑其存在,因此  $\text{HNO}_3$  的共振结构式为上面的(I)、(II)两种,第(III)种是不合理的,应当舍去。

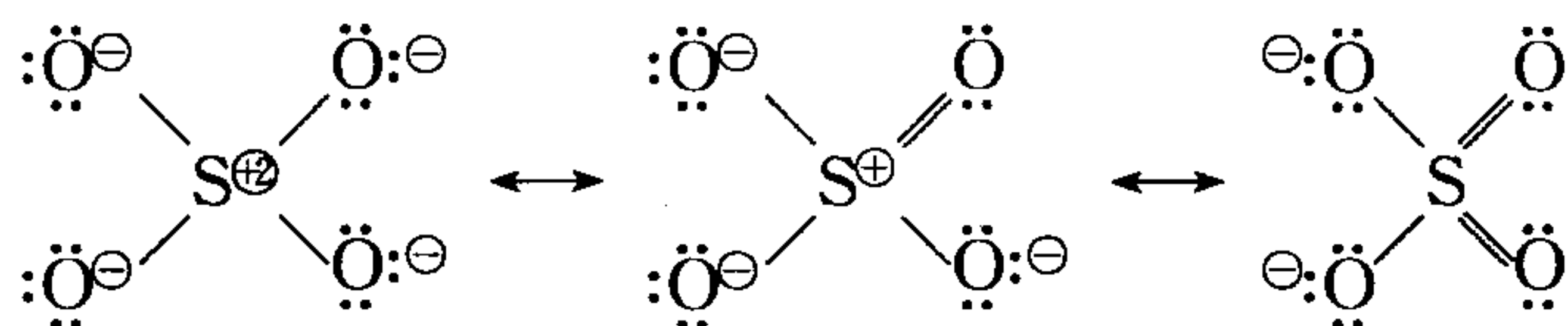
书写共振结构式应注意以下几点:

- (1) 原子的相对位置必须固定,否则它们互为同分异构体。
- (2) 孤电子数必须相同。
- (3) 元素一般遵循八隅体规则,但 Be、B 等“缺电子”原子可以少于四对电子, P、S 等“富电子”原子可多于四对电子。
- (4) 每个原子的形式电荷为零的结构最稳定,其次是负电荷位于电负性较大的原子上的结构。要避免个别原子上积累过多的形式电荷。
- (5) 共振的含义应理解为“介于其间的过渡形态”。比如  $\text{BF}_3$  中, B—F 之间的键级为  $1 \sim 1\frac{1}{3}$ 。

路易斯结构八隅体的例外情况:

- (1) 奇电子化合物,如  $\text{NO}_2$ 。
- (2) 缺电子化合物  $\text{BeCl}_2$ 、 $\text{BF}_3$  等。Be、B 周围只有 4 个电子和 6 个电子。
- (3) 富电子化合物  $\text{SF}_6$ 、 $\text{PCl}_5$  等。S、P 周围有多于四对的电子。

在书写路易斯结构式时,有时将孤电子对变成键合电子,以降低中心原子的形式电荷。例如  $\text{SO}_4^{2-}$



也有将键合电子转移为孤电子对,以降低形式电荷,如在  $\text{BF}_3$  中情况就如此。

## 7.2 共 价 键

路易斯结构式的致命弱点是缺乏理论基础。近代的共价键理论则是建立在量子力学的基础上。

1927 年海特勒和伦敦把量子力学的成就应用到最简单的氢分子。自旋相反的一对电子,当两核靠近时,电子云在两核间分布密度最大,得到的是基态氢分子;自旋相同的一对电子,当两核靠近时,电子云在两核间分布极少,得到氢的排斥态,



不能形成氢分子。这就是价键法(VB法)或电子配对法的量子力学基础。后来为了说明分子的几何构型,鲍林等提出了杂化轨道理论;为说明某些分子中的键长和原子上的电荷分布等,鲍林又提出改进措施,称之为共振论。

若把组成分子的原子上的电子看成整个分子所有,并且像处理氢原子那样,将单电子扩展到多电子体系,从氢分子离子单电子体系开始,量子力学处理后得到基态、第一激发态、第二激发态、……的分子轨道,并由此扩展到其他复杂的分子体系。这就是由密立根和洪德提出的分子轨道方法(MO法)。

在决定分子形状时,价层电子对互斥理论(VSEPR)是实用的方法。该理论是由赛德维克和鲍威尔提出的。在判定非过渡元素共价型分子、离子等几何构型方面,是相当成功的。但这个所谓的理论只不过是经验的归纳,必然有许多缺陷,比如对用于某些VA、VIA元素化合物以及IIA、IIIA中的一些缺电子化合物,偏差较大。因此人们常常使之与杂化理论形成互补,共同来判断分子的结构。

借助数学方法和计算机技术解决分子结构问题,是MO法的最大优点。此外,MO法还能解决VB法无法解决的问题,即单电子键、三电子键、多电子键等许多问题。所谓的分子轨道,其含义同于原子轨道含义,但分子轨道不是属于某一个或两个原子,而是属于整个分子。一般可近似地认为是由两个或者若干个原子轨道线性组合而成。原子轨道组合成分子轨道是有条件的,即必须遵从对称性匹配、能量近似和原子轨道最大重叠三原则。这些组合方式是s-s, s-p, p-p, p-d及d-d等。前四种组合方式在无机化学中常常用来讨论化学键等有关问题,应该掌握。分子轨道中,能量低于原子轨道平均能量的分子轨道称为成键轨道,等于的称为非键轨道,高于的称为反键轨道。根据分子轨道的对称性又分 $\sigma$ 、 $\pi$ 对称和 $g$ 、 $u$ 对称等。若在分子中,分子轨道以某二次轴对称的为 $\sigma$ 对称,称为 $\sigma$ 轨道;反对称的为 $\pi$ 对称,称为 $\pi$ 轨道。若在分子中有对称中心,以该中心对称的分子轨道称为 $g$ 对称,中心反对称的称为 $u$ 对称。故在同核双原子分子中, $\sigma$ 轨道是 $g$ 对称, $\pi$ 轨道是 $u$ 对称;而 $\sigma^*$ 轨道是 $u$ 对称, $\pi^*$ 轨道是 $g$ 对称。显然对异核双原子分子也就不存在 $g$ 、 $u$ 之分了。

在描述一些共轭分子体系时,往往把 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键分开讨论。 $\sigma$ 键用杂化理论; $\pi$ 键用分子轨道方法,这就是休克尔分子轨道理论(HMO)。

在描述一些缺电子分子成键特点时,常采用多中心键的概念。例如在硼氢化合物中的三中心二电子键(3c-2e)。有关这部分内容,请参阅硼族元素及其化合物部分。

在无机化学中,我们常利用上述各点来说明一、二、三周期主族共价化合物的键型、键长、键角,确定分子的构型、反应性(如路易斯酸碱性等)、电学、磁学性质和



其他重要物性。

共价键的性质还可以通过键参数来描述。键级、键能用来描述键的强度,键长和键角用来描述分子的空间构型,键矩可以用来描述共价键的极性,分子的极性可通过键的极性来计算说明,即分子的偶极矩等于分子中键矩的向量和。

### 7.3 关于分子间的作用力

1. 分子间的作用力与化学键相比,是弱的作用力。从大小来看,化学键能的范围一般在  $100\sim 600\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而范德瓦耳斯作用力则小于  $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2. 分子间的作用力与分子的变形性有关,变形性大的分子间的作用力大。变形性不仅与分子大小有关,而且与分子的对称性有关。一般说来,半径大且对称性差的分子,分子间的作用力大。

3. 分子间的作用力有三种形式:

$E_{\text{静}}$ ——分子固有偶极间的相互作用(又称取向或偶合)。

$E_{\text{诱}}$ ——极性分子对非极性分子的诱导作用。

$E_{\text{色}}$ ——分子间的瞬时偶极间的相互作用。

若用  $E$  来表示分子间的总的范德瓦耳斯力,则有

$$E = E_{\text{静}} + E_{\text{诱}} + E_{\text{色}}$$

显然,在极性分子之间

$$E = E_{\text{静}} + E_{\text{诱}} + E_{\text{色}}$$

在非极性分子之间

$$E = E_{\text{色}}$$

在混合型(即极性与非极性)分子间

$$E = E_{\text{静}} + E_{\text{诱}} + E_{\text{色}}$$

在考虑分子的极性时,不仅要考虑键的极性,还要考虑分子的形状,有时还必须对顺反异构体加以注意。

4. 分子间作用力可用于说明物质物理性质,如沸点、熔点、汽化热、溶解热、溶解度等。

5. 在分子之间(或分子内),与电负性大的原子结合的氢原子与另一电负性大的原子之间存在的作用力,称为氢键。它的大小为每摩尔数十千焦,比化学键的键能要小得多,但比取向力、诱导力、色散力要大。在某种程度上可称之为特殊的范德瓦耳斯力。氢键具有饱和性和方向性。一般认为,氢键对物质性质影响要比范德瓦耳斯力的影响大得多。这不仅明显地体现在物理性质上,而且还能使化学键

长变长,并能影响反应性,如酸碱性变化。氢键可分为分子间和分子内氢键两类。在一些分子中,还存在非常规性氢键,如  $X-H\cdots\pi$ (芳香性物质),  $X-H\cdots M$ (金属原子)等氢键。

## 7.4 离子键

离子有三大特征:离子电荷、离子的电子构型和离子半径。它们决定了离子化合物的性质。换句话说,离子的三大特征是我们讨论、理解和比较离子化合物性质的依据。例如:

1. 讨论晶格能大小,并由晶格能大小比较离子化合物熔点、硬度、溶解度等。在第二章例题中我们已引入晶格能的计算公式

$$U = \frac{138940A_a Z_+ Z_-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$Z_+$ 、 $Z_-$ 分别为正、负离子电荷数绝对值; $r_0$ 为正、负离子之间的核间距,单位用皮米(pm); $n$ 为玻恩指数,与离子的电子构型有关; $A_a$ 为马德隆常数,与晶体构型(类型)有关。在用晶格能进行比较离子晶体的性质时,不一定利用上式进行具体计算,而是利用它的形式进行估计、比较。因此,可以得出电荷高、半径小的离子晶体有较大的晶格能(当然这里忽略了离子的极化)。

2. 引入离子势  $\phi = \frac{Z}{r}$  的概念,用它来讨论金属氢氧化物的酸碱性、含氧酸盐和配合物的稳定性。

3. 由离子三要素讨论离子间相互极化。极化理论是离子键理论的重要补充。它是由法扬斯首先提出来的。极化理论用来说明离子化合物中的共价成分、熔沸点高低、溶解度相对大小、颜色、水解性、晶体结构特点等问题。

## 7.5 晶体结构

晶体的特性:晶体结构具有周期性、晶体外形具有对称性、晶体组成具有均匀性、物理各向异性、有固定的熔点等。

### 1. 晶体外形的规律性

#### (1) 晶面角守恒定律

尽管晶体几何外形可以是千姿百态,但相应的晶面角(晶面法线间夹角)总是

一个恒定值。

### (2) 有理指数定律

在晶体中选出互相平行且又不在同一平面的三条棱的方向,当作  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴,某一晶面在其上所截交的数值称为截数,它的倒数称为倒易截数。有理指数定律是说,任何晶面的倒易截数之比可化为互质的整数比,故它又称为整数定律。利用这些整数可以表示出某一个晶面或理解面。

### (3) 晶体外形的对称性

晶体外形的对称性称为宏观对称性,它所具有的对称要素和对称动作是:

#### a. 旋转对称轴与旋转:

旋转对称轴是:  $\underline{1}$ 、 $\underline{2}$ 、 $\underline{3}$ 、 $\underline{4}$ 、 $\underline{6}$ , 切记晶体无  $\underline{5}$ , 它们有时也分别表示为  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$ 。

#### b. 对称面与反映:

对称面用  $m$  表示,有时也用  $\sigma$  表示。

#### c. 对称中心与倒反:

用  $i$  表示对称中心。

#### d. 旋转反轴与旋转倒反:

顾名思义,经过某次轴旋转,再经中心倒反之后与原位重合的动作,或是先倒反再旋转(只有  $\bar{4}$  是独立的),也可取得相同效果,称为  $n$  次反轴,记作  $\bar{n}$ 。

自然晶体总共只有上面列举的八种对称要素,具体某特定晶体也只含有其中的几种对称要素。例如典型的 NaCl 晶体有 1 个  $i$ , 9 个  $m$ , 6 根  $\underline{2}$ , 4 根  $\underline{3}$ 。

## 2. 晶体的空间结构特性

晶体空间结构呈周期性,这种周期性用点阵结构来描述,即空间结构的周期性是借助向量平移而体现结构的重复。这种向量平移也是一种对称动作。该对称动作不是依赖点和线,而是整个空间。

晶体中原子、分子、离子等基本结构单元按点阵排布。空间点阵最小单位称为格子,可看成单位平行六面体,总共有 14 种。格子平移得到空间格子。晶体结构最小单位是晶胞,晶胞平移得整个晶体,所以晶胞可看成若干套格子组成。如 NaCl 晶体就是  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  格子交错而成。空间点阵从各方向上可划分成许多组平面点阵,反映在晶体外形上,就是晶面。平面点阵的交线即为直线点阵,反映在晶体外形上就是晶棱。

## 3. 晶系

通过八个宏观对称要素组合成宏观对称类型只有 32 种,任何晶体的对称种类

均属于这 32 种之一。这 32 种对称类型统称对称群。由于 8 个对称要素至少相交于一点,故称 32 点群。32 个点群按特征对称要素又分成 7 类,称为七大晶系。下面是七大晶系的名称及特征对称要素。

级别	外形	晶系	点阵特征	特征对称要素	实例
高级晶系	棱柱 棱锥	立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	三根以上 $\underline{3}$ (四根按立方体的对角线取向 $\underline{3}$ )	Ag, Cu, NaCl, ZnS
中级晶系	棱柱 棱锥	六方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	一根 $\underline{6}$ 或 $\bar{6}$	石英, AgI, CuS, Mg
	棱柱 棱锥	四方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	一根 $\underline{4}$ 或 $\bar{4}$	Sn (白), SnO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , NiSO <sub>4</sub>
		三方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	一根 $\underline{3}$ 或 $\bar{3}$	CaCO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As, Bi
低级晶系	棱柱 棱锥	正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	三根互相垂直 $\underline{2}$ , 二个互相垂直 $m$ (无高次对称轴)	I <sub>2</sub> , S <sub>8</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub> , HgCl <sub>2</sub>
		单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	一根 $\underline{2}$ 或一个 $m$	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , KClO <sub>3</sub>
		三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	无	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O

## 7.6 离子晶体

下面是描述离子晶体的几种方法:

### 1. 晶胞中各类离子的分数坐标

晶胞中晶轴确定坐标轴和坐标轴的单位,特别注意立方晶系中各离子的表示,以及相关离子之间距离的计算。

### 2. 离子晶体的点阵结构

用点阵来描述离子晶体结构,如 NaCl、CsCl 晶体中阴、阳离子由两套形式完全相同的点阵,按照特定的位置穿插而成的。一个实际晶体不管它有多少套点阵相互穿插起来,这些套点阵结构必须彼此相同,这是晶体内部结构的必要条件;同时还要求这些套点阵结构相同的点阵按一定的位置相互安插,这是晶体内部结构的充分条件。



### 3. 离子堆积

用离子堆积来描述离子晶体,是指较大的离子按某种方式紧密堆积,较小的离子则根据其半径大小分别占据八面体空隙、四面体空隙或立方体空隙等。在正常情况下,可以从阴、阳离子半径比规律推知其配位情况,如下表:

组成形式	$r^+/r^-$	阴离子配位数	阳离子配位数	晶型
AB	$>0.732$	8	8	CsCl
	$0.732\sim 0.414$	6	6	NaCl
	$0.414\sim 0.225$	4	4	ZnS(立方)
AB <sub>2</sub>	$>0.732$	4	8	CaF <sub>2</sub> (萤石)
	$0.732\sim 0.414$	3	6	TiO <sub>2</sub> (金红石)

离子的堆积形式有三种:

立方最紧密堆积(ccp)形式是 ABCABCABC...

六方最紧密堆积(hcp)形式是 ABABAB...

还有一种是最紧密堆积,属立方体心堆积(bcp)。

在前两种紧密堆积中有两种不同的空隙:四面体空隙和八面体空隙。在紧密堆积中每个“球”将分摊有 1 个八面体空隙,2 个四面体空隙,即球数:正四面体空隙:正八面体空隙=1:2:1。在描述简单离子晶体结构形式时,一般着重指阴离子的堆积方式和阳离子所占空隙的种类与空隙占有率。这样也就基本上抓住了离子晶体结构的主要特征。

值得注意的是,一些金属及其合金的晶体结构也常用六方、立方面心和立方体心的结构模型来描述。前两种晶体结构是最紧密堆积(空间利用率为 74.05%),后一种晶体结构是紧密堆积(空间利用率为 68.02%)。请读者留心晶胞参数,离子半径、空间利用率等简单的推算。

### 4. 几种重要的混合氧化物构型

尖晶石构型:  $MgAl_2O_4$  是自然界尖晶石矿,它的基本结构是  $O^{2-}$  离子采取 ccp 排列,每个晶胞有 32 个  $O^{2-}$  离子,四面体空隙中的 1/8 被  $Mg^{2+}$  离子占据,八面体空穴中的 1/2 被  $Al^{3+}$  离子占据,表示为  $Mg[Al_2]O_4$ 。[ ]内金属的离子表示八面体空隙中的离子,括号外的金属离子表示四面体空隙中的离子。一般表达式为  $A[B_2]O_4$ , A, B 离子的氧化态之和为 8,如  $Fe^{II}Cr_2^{III}O_4$ 、 $Zn^{II}Al_2^{III}O_4$ 、 $Co^{II}Co_2^{III}O_4$ 、 $Ti^{IV}Zn_2^{II}O_4$ 、 $Sn^{IV}Co_2^{II}O_4$ 、 $Na_2^I Mo^VI O_4$ 、 $Ag_2^I Mo^VI O_4$ 。

反尖晶石构型:将尖晶石  $A(B_2)O_4$  变成  $B[AB]O_4$ , 这表示1/2的 B 离子由八面体空隙转到四面体空隙中,所有 A 离子则转到八面体空隙中,这就是反尖晶石型。如  $Fe^{III}(Co^{II}Fe^{III})O_4$ 、 $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$ 、 $Fe^{III}(Ni^{II}Fe^{III})O_4$ 。

当 A、B 对八面体、四面体空隙选择无区别时,出现无序性的尖晶石结构。

(金属离子根据什么去选择八面体空隙和四面体空隙,请读者自己思考回答。)

钛铁矿构型:当化学式表示为  $ABO_3$ , A、B 离子半径大小差不多,所带电荷可以相等,也可以不相等,但电荷总数为 6。它们的结构和刚玉差不多,即把 A、B 离子看成刚玉中的  $Al^{3+}$  离子, $O^{2-}$  离子采取 hcp 排列,A、B 离子各占 1/3 的八面体空隙,如  $Fe^{II}Ti^{IV}O_3$ 、 $Mg^{II}Ti^{IV}O_3$  (钛镁矿)、 $Co^{II}Ti^{IV}O_3$ 、 $Na^I Sb^V O_3$  ( $\alpha$  型)。

钙钛矿构型:钙钛矿  $CaTiO_3$  所具有的结构在形式上也是  $ABO_3$ 。但是,若 A、B 离子的大小悬殊,且大的离子和  $O^{2-}$  离子大小差不多,称为钙钛矿结构。在钙钛矿结构中, $Ca^{2+}$  和  $O^{2-}$  大小差不多, $Ti^{IV}$  很小。在这种结构中,把大的阳离子和  $O^{2-}$  离子看做 ccp 排列, $O^{2-}$  占据立方体的面心, $Ti^{IV}$  在  $O^{2-}$  形成的八面体中心,即大阳离子立方体的体心。具有钙钛矿构型的还有  $Sr^{II}Ti^{IV}O_3$ 、 $BaTi^{IV}O_3$ 、 $La^{III}Ga^{III}O_3$ 、 $K^I Nb^V O_3$ 、 $K^I Zn^{II} F_3$ 、 $K^I Ni^{II} F_3$  等。

## 5. 硅酸盐结构

硅酸盐是一类极重要的无机化合物。人们通过研究硅酸盐结构归纳总结出一些重要的基本原则。这就是鲍林规则。

按照鲍林规则,由于  $Si^{4+}$  是高价离子,且半径小,配位数低,应以分立的硅酸根  $SiO_4^{4-}$  为稳定单元,因此这类硅酸盐可以按密堆积来描述,即把氧离子看成六方紧密堆积,其中存在四面体和八面体空隙,则硅肯定占据四面体空隙,称为硅氧四面体。其他金属离子可占据四面体空隙,也可占据八面体空隙。如既有铝氧四面体,又有铝氧八面体。再如硅锌矿( $Zn_2SiO_4$ )和硅铍石( $Be_2SiO_4$ )中  $Zn^{2+}$  离子、 $Be^{2+}$  离子占据四面体空隙。镁橄榄石( $Mg_2SiO_4$ )中  $Mg^{2+}$  离子占据八面体空隙。由于  $Fe^{2+}$  离子和  $Mg^{2+}$  离子半径相近,若有 1/10  $Mg^{2+}$  离子被  $Fe^{2+}$  离子同晶取代,形成  $(\overline{Mg \cdot Fe})_2SiO_4$  与  $Mg_2SiO_4$  完全相同的结构,这就是橄榄石矿。

应该指出在硅酸盐中,硅氧电负性相差约 1.7,即硅氧键的离子性和共价性各占 50%。若只按离子键或只按共价键来研究硅氧键,显然不妥。这类问题的研究有其特殊性。

按照鲍林规则,硅氧四面体和铝氧四面体可共用顶角氧原子,组成链状、环状、片状以及三维空间结构。究竟采用何种构型,电中性原则是很重要的判据。如  $Al^{3+}$  占据硅的位置,变成铝氧四面体时,显然铝氧四面体带有负电荷,因此必须由

阳离子提供中和的正电荷,这就形成了铝硅酸盐。

按鲍林规则,为了形成稳定的结构,纯硅氧四面体可共顶点组成各种结构,而纯铝氧四面体因同带负电荷,排斥力大,不可能彼此共顶点联结,只能被硅氧四面体隔开并彼此交连,其中有组成四元环和六元环,再由这些多元环围成笼,这就是沸石结构。天然沸石或人造沸石(分子筛)是一类重要的铝硅酸盐。无论是硅氧四面体还是铝氧四面体,均不能共棱、共面。

## 6. 多酸阴离子的结构

无机化学教科书中描述多酸型离子晶体主要是突出晶体中多酸阴离子的结构单元。这些阴离子构成了常见的 B、Si、P、V、W、Mo 等含氧多酸盐以及它们之中混合组成的杂多酸盐。从结构上看, B、Si、P 较相似, V、W、Mo 较相似。

硼的多酸阴离子主要是平面三角形  $\text{BO}_3$  结构单元和四面体  $\text{BO}_4$  结构单元共顶点连结。两个以上  $\text{BO}_3$  结构单元共顶点连结形成多硼酸盐阴离子,可以成链状或环状,  $\text{BO}_3$  无限链状结构符合  $(\text{BO}_2)_n^{n-}$  通式。  $\text{BO}_3$  和  $\text{BO}_4$  也可以共用角顶氧原子连成空间结构,如  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ ,就是由两个  $\text{BO}_4$  和两个  $\text{BO}_3$  共顶点连结而成,见图 7.1。

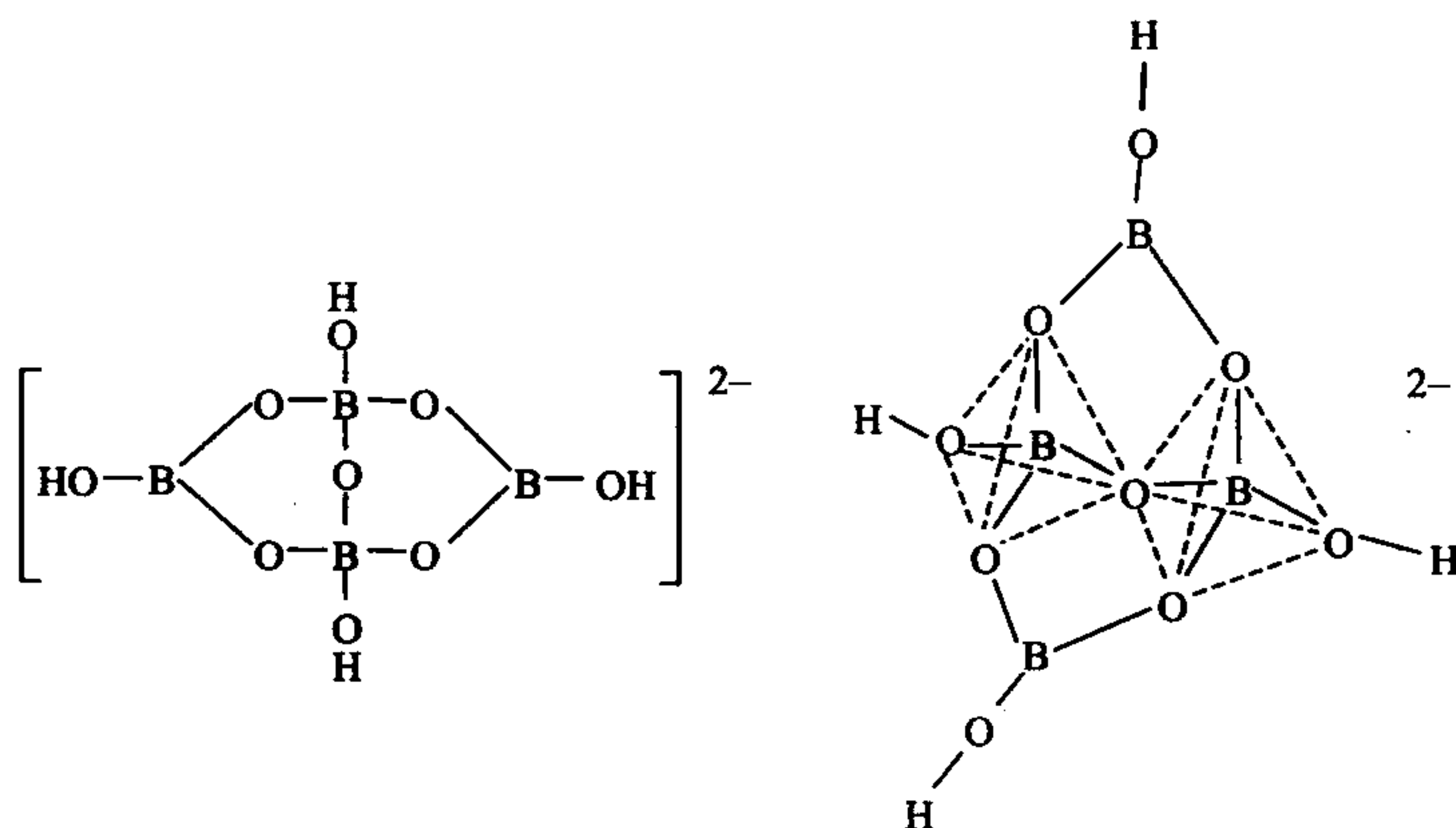


图 7.1 四硼酸根离子的立体结构

多聚硼酸阴离子结构稳定性较差。比如,同种盐在晶体和水溶液两种状态下大多数有不同的形式,但若含有一个或多个  $\text{BO}_4$  四面体的阴离子就稳定得多。经验告诉我们,阴离子中若有  $\text{BO}_4$  基团,则基团的数目等于阴离子的电荷数。如  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  含有一个  $\text{BO}_4$ , 四个  $\text{BO}_3$ ;  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  含有四个  $\text{BO}_4$  和两个  $\text{BO}_3$ ; 在  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  阴离子中,它符合  $(\text{BO}_2)_n^{n-}$  的通式,无  $\text{BO}_4$  单元,而是由三个  $\text{BO}_3$



形成环状结构。

P—O 结构也是四面体共顶点连结,情况和 Si—O 类似,具体可见多磷酸及其盐的有关内容。V—O, Mo—O, W—O 等的简单离子是四面体配位,如  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  随着酸度增加而聚合程度增加,配位数发生变化,构成的多酸阴离子都是以  $\text{MO}_6$  (M 表示金属中心原子)八面体共顶点连接,也可共棱,但不可共面。 $\text{MO}_6$  在围成空间结构时,会在中心出现四面体或八面体空隙,它们可被形成的  $\text{XO}_4$  或  $\text{XO}_6$  的杂原子(X 表示 Si、P、As、Te 等元素)占据,形成所谓杂多酸结构。例如通式为  $(\text{X}^{n+} \text{M}_{12} \text{O}_{40})^{(8-n)-}$  的 12-钼或 12-钨杂多酸根阴离子,  $\text{XO}_4$  占据整个杂多酸阴离子中心,它被  $\text{MoO}_6$  (或  $\text{WO}_6$ )八面体所围绕,如图 7.2 所示。

由图 7.3 可见,每 3 个八面体共用三个棱构成一组 ( $\text{M}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{W}_3\text{O}_{10}$ )单元,然后再与四面体  $\text{XO}_4$  共用一个顶点氧原子连接,因此共有 12 个八面体,每一组中的八面体与其他组中相邻八面体还要共用一个角顶氧原子连结。

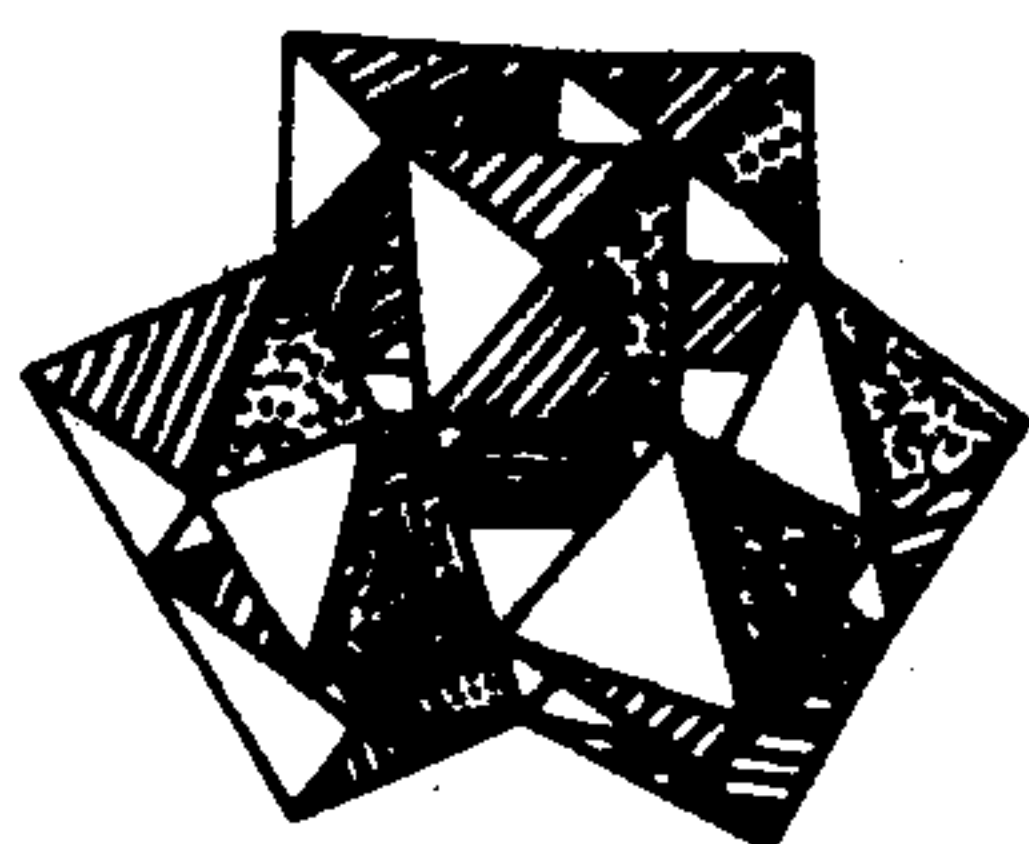


图 7.2 通式为  $(\text{X}^{n+} \text{M}_{12} \text{O}_{40})^{(8-n)-}$  的 12-Mo 或 12-W 杂多酸根阴离子的结构

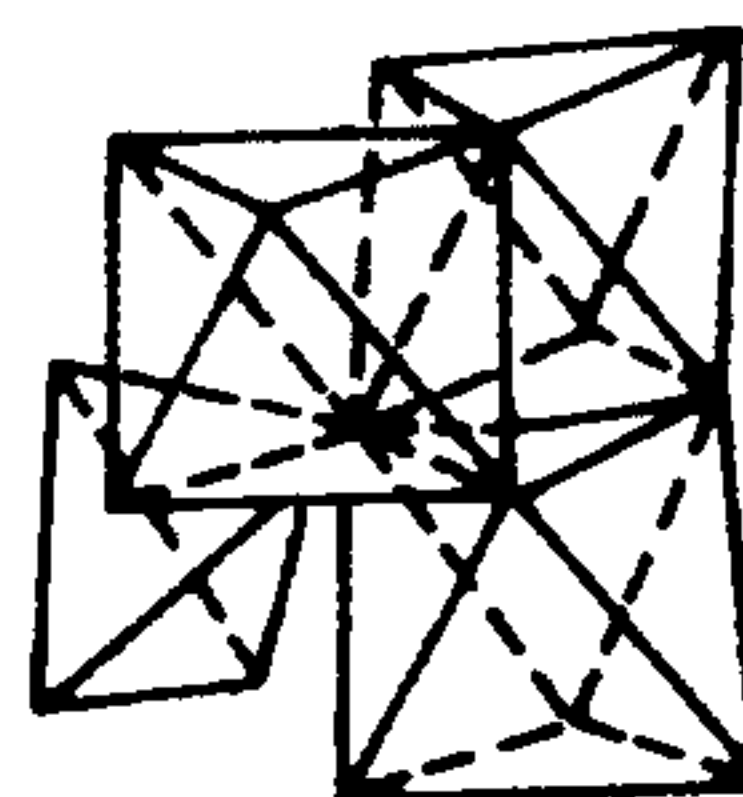


图 7.3 在  $(\text{X}^{n+} \text{M}_{12} \text{O}_{40})^{(8-n)-}$  杂多酸根阴离子中  $\text{M}_3\text{O}_{10}$  组的共用角顶与  $\text{XO}_4$  四面体共用一个角顶氧原子

如上述的例子中,基本单元内八面体对杂原子的比值为 12 : 1。除此之外,还有 9 : 1 和 6 : 1 等物种,其他的比值并不常见。多酸大阴离子结构中有较大的空隙,可以夹杂水分子以及其他阳离子,这些阳离子相互之间可以产生交换作用,故它们的难溶盐是很好的阳离子交换剂。

## 7. 晶体的缺陷

在整个化合物中,出现离子双离位 (Schottky defects) 和正离子单离位 (Frankel defects)。随温度升高,缺陷程度变大,故这类缺陷又称为热力学缺陷。由于离子位置偏离,能产生某种程度的离子导电本领。

还有一大类是非整比缺陷,其中有金属多余和缺少两种情况。前者可构成 N 型半导体,后者可构成 P 型半导体。晶体缺陷除引起电性变化外,还引起磁性的变化,颜色的变化。如,高温时 ZnO 呈黄色,低温时呈白色,其原因就是与晶体的缺



陷有关。在 CuF、CuCl、CuBr、CuI 系列中, CuF 的颜色最深, 这也是离子化合物的晶体缺陷引起的。

## 例 题

**【例 1】** 写出 HCN 的路易斯结构式。

**解答** HCN 只能是链状排列

$$n_v = \frac{10}{2} = 5$$

$$n_\pi = 3q - n_v + 1 = 3 \times 2 - 5 + 1 = 2$$

$$n_\sigma = q + h - 1 = 2 + 1 - 1 = 2$$

$$n_l = n_v - n_\sigma - n_\pi = 5 - 2 - 2 = 1$$

又据电负性较小的原子居中排列, 所以 HCN 的路易斯结构应为:



C—H 间为  $\sigma$  键, 其键级为 1; C—N 间有一个  $\sigma$  键及两个  $\pi$  键, 其键级为 3。氮原子有一对未参加成键的孤电子对。这样每个原子均达到了八隅体结构(氢为二电子构型)。其中各原子的形式电荷均为零, 所以这是该分子的稳定形式。

**【例 2】** 画出直线型  $\text{OCN}^-$  离子的路易斯结构式。

**解答**

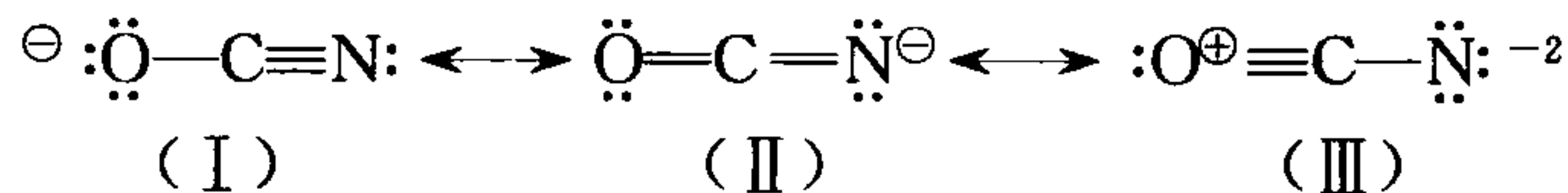
$$n_v = \frac{1}{2} \times (6 + 4 + 5 + 1) = 8$$

$$n_\pi = 3 \times 3 - 8 + 1 = 2$$

$$n_\sigma = 3 - 1 = 2$$

$$n_l = 8 - 2 - 2 = 4$$

由以上各步计算排布, 路易斯可能的结构式有



其中(III)式是不合理的, 应舍去。(I)、(II)共振结构式可成立。其 C—O 的键级为  $1 \frac{1}{2}$ , C—N 的键级为  $2 \frac{1}{2}$ 。

**【例 3】** 画出环状  $\text{C}_6\text{H}_6$  的路易斯结构式。

**解答** 碳原子有 4 个价轨道及 4 个价电子, 所以可形成链状及环状分子。按环状分子计算为

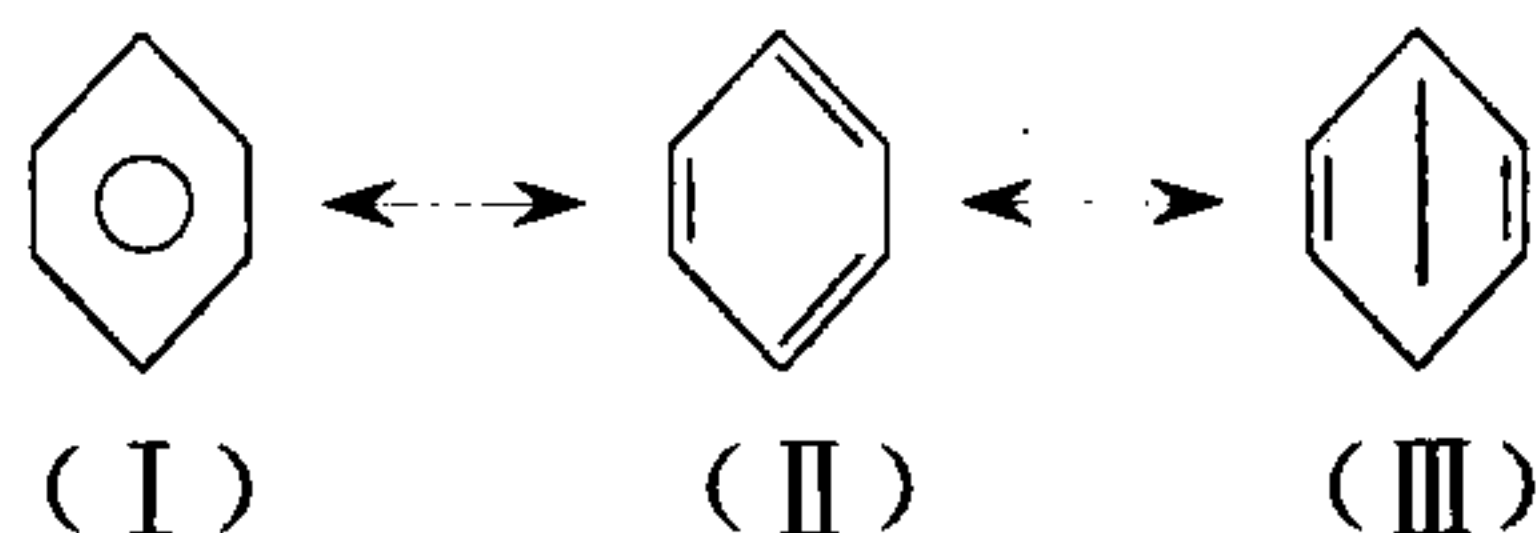
$$n_v = \frac{1}{2} \times (6 \times 4 + 1 \times 6) = 15$$

$$n_{\pi} = 3q - n_v = 3 \times 6 - 15 = 3$$

$$n_{\sigma} = q + h = 6 + 6 = 12$$

$$n_l = 0$$

所以  $C_6H_6$  的路易斯可能的结构式如下:



(III)式应排除(中间  $\pi$  键联结原子的距离太大)。(I)、(II)两式合理。各原子的形式电荷均为零。

**【例 4】**画出 NO 的结构式。

解答

$$n_v = \frac{1}{2} \times (5 + 6) = 5 \frac{1}{2}$$

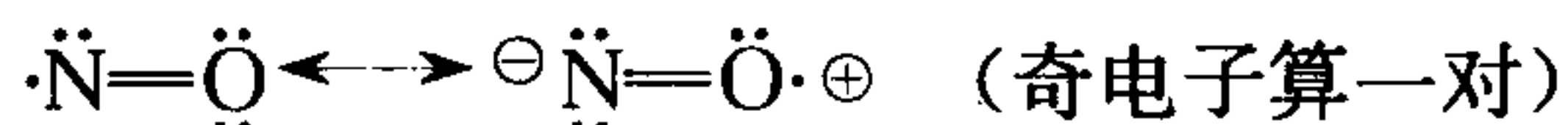
可把奇电子看做一对。

$$n_{\pi} = 6n_{\sigma} = 3 \times 2 - \left(\frac{12}{2}\right) + 1 = 1$$

$$n_{\sigma} = 2 - 1 = 1$$

$$n_l = 6 - 1 - 1 = 4$$

路易斯共振结构式为



键级为 2。

**【例 5】**画出  $BF_3$  的路易斯结构式。

解答

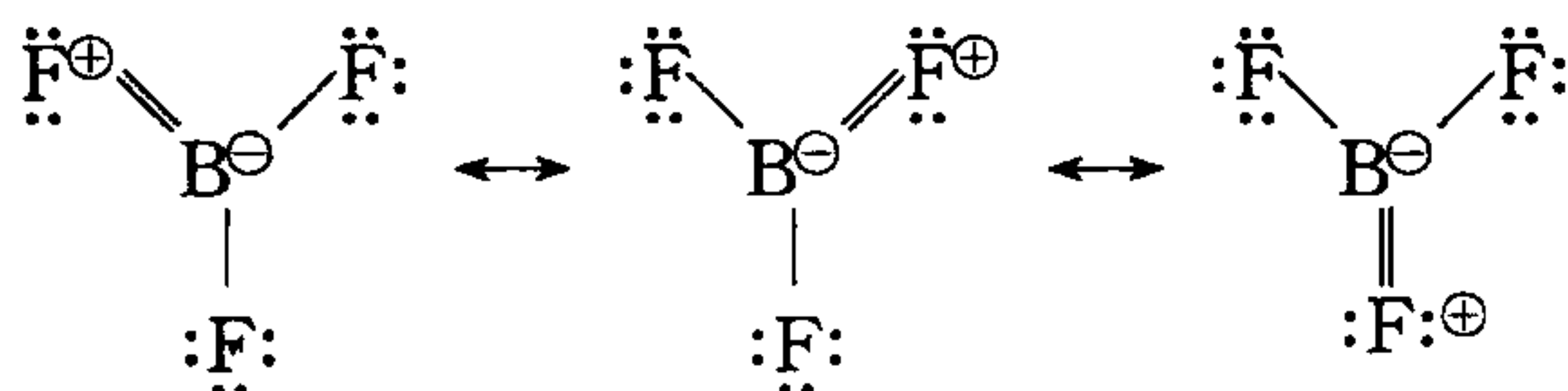
$$n_v = \frac{1}{2} \times (3 \times 7 + 3) = 12$$

$$n_{\pi} = 3 \times 4 - \left(\frac{24}{2}\right) + 1 = 1$$

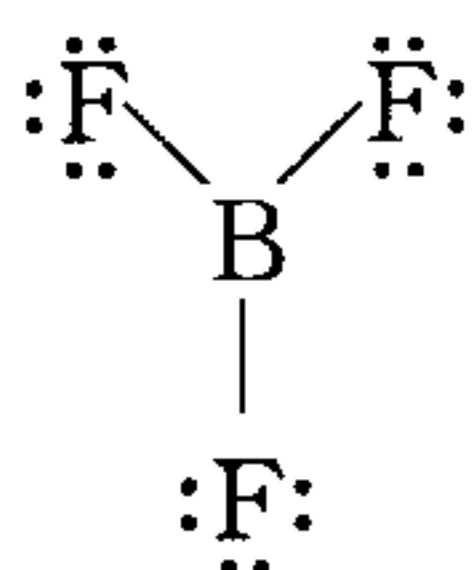
$$n_{\sigma} = 4 - 1 = 3$$

$$n_l = 8$$

根据以上计算排布路易斯共振结构式为



以上 3 种形式均可成立。但从  $BF_3$  为缺电子化合物来考虑,还应有第四种排布



这种排布似乎孤电子对数不符,但从“缺电子”角度考虑,硼原子只需 3 对电子,且这种排布使其每个原子的形式电荷均降为零,为此可稳定存在。故  $\text{BF}_3$  有四种共振结构, $\text{BF}_3$  中 B—F 键级为  $1 \sim 1\frac{1}{3}$ 。

**【例 6】**画出  $\text{SF}_6$  的路易斯结构式

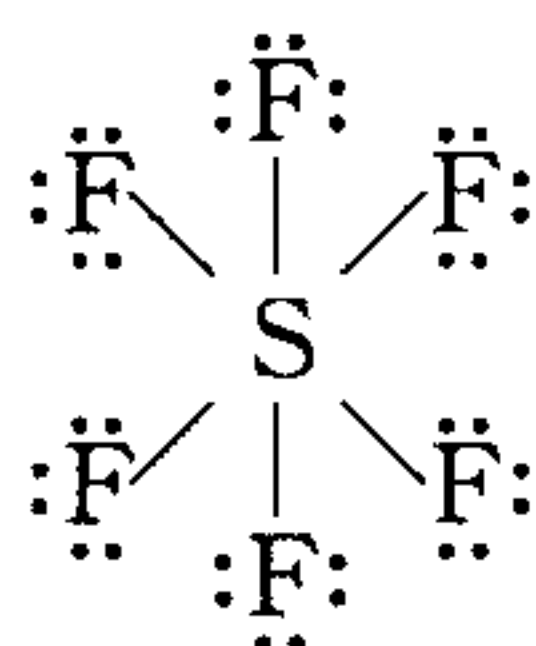
**解答** 
$$n_v = \frac{1}{2} \times (6 + 7 \times 6) = \frac{48}{2} = 24$$

$$n_\pi = -2$$

$$n_\sigma = 6$$

$$n_l = 18$$

$n_\pi = -2$ ,也说明硫原子周围不止 4 对电子,而是六对,为此  $\text{SF}_6$  的结构式应为



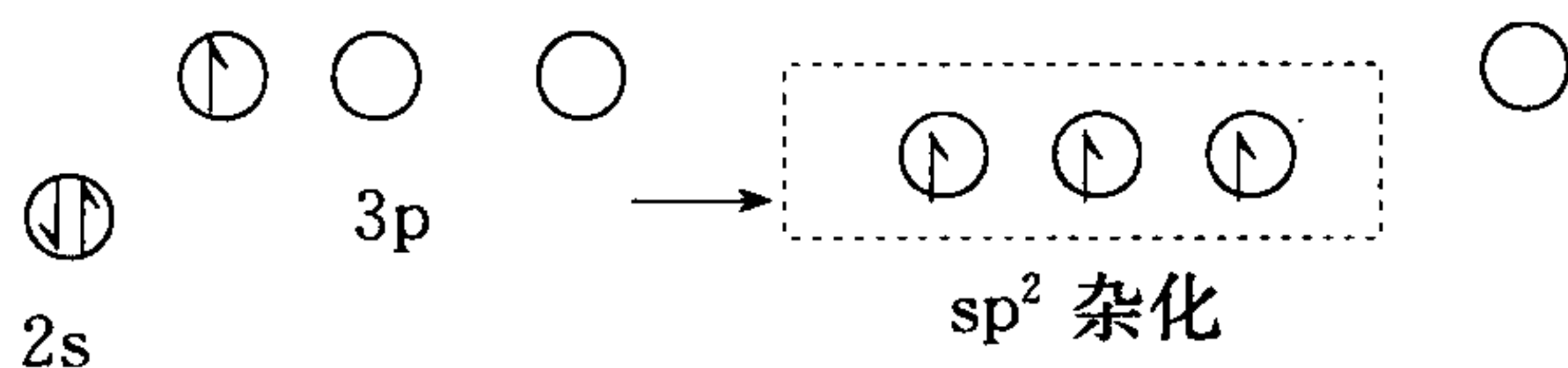
S—F 键的键级为 1,每个原子的形式电荷为 0。

**【例 7】**根据电子配对法,详细讨论一氧化碳分子的结构和有关性质。

**解答** 碳的价层电子构型为  $2s^2 2p^2$ ,氧原子的价层电子构型为  $2s^2 2p^4$ 。说明碳、氧原子均有两个成单的电子。碳、氧原子采用  $sp$  杂化轨道成键,生成 1 个  $\sigma$  键。此时碳、氧原子各余 1 个单电子肩并肩重叠生成  $\pi$  键。另外,由于碳原子尚有一空的  $p$  轨道,氧原子有一孤对的  $p$  电子对,这对电子可授予碳原子形成配位形式的  $\pi$  键,从而大大降低了碳-氧之间的极性。为此,碳、氧还各保留一对孤对电子。所以一氧化碳分子的结构可以记作为  $:\text{C} \equiv \text{O}:$ 。这种结构由于保持了碳、氧间的叁键形式,所以键能大,键长短,偶极矩小。碳原子的孤对电子对表现为路易斯碱性,若是简单的酸、碱加合反应,最有可能是碳原子提供孤对电子对。

**【例 8】**用杂化轨道理论讨论  $\text{BF}_3$  分子的结构及特点。

**解答** 硼原子的价电子构型是  $2s^2 2p^1$ ,它与 3 个氟原子结合时,应按如下的形式进行杂化



3个  $sp^2$  杂化轨道指向正三角形顶点,与3个氟原子组成  $BF_3$  分子,其几何构型如图 7.4。所以  $BF_3$  是平面型分子。由于中心硼原子还有一个未参加杂化的  $\pi$  轨道(习惯上把参与杂化的轨道称为  $\sigma$  轨道,未参与杂化的轨道称为  $\pi$  轨道)。这个  $\pi$  轨道垂直于分子平面,它与平面上3个氟原子各有1个垂直于分子平面的  $p$  轨道相平行,由于3个氟原子提供的  $\pi$  轨道都有1对自旋相反的电子,而硼原子提供的是空的  $\pi$  轨道,因此形成了1个四中心、六电子的大  $\pi$  键,写为  $\Pi_4^6$ 。所以,  $BF_3$  是一个缺电子化合物,表现为路易斯酸。在  $B-F$  之间的键长比预期的单键键长要短,但又比双键键长长些。

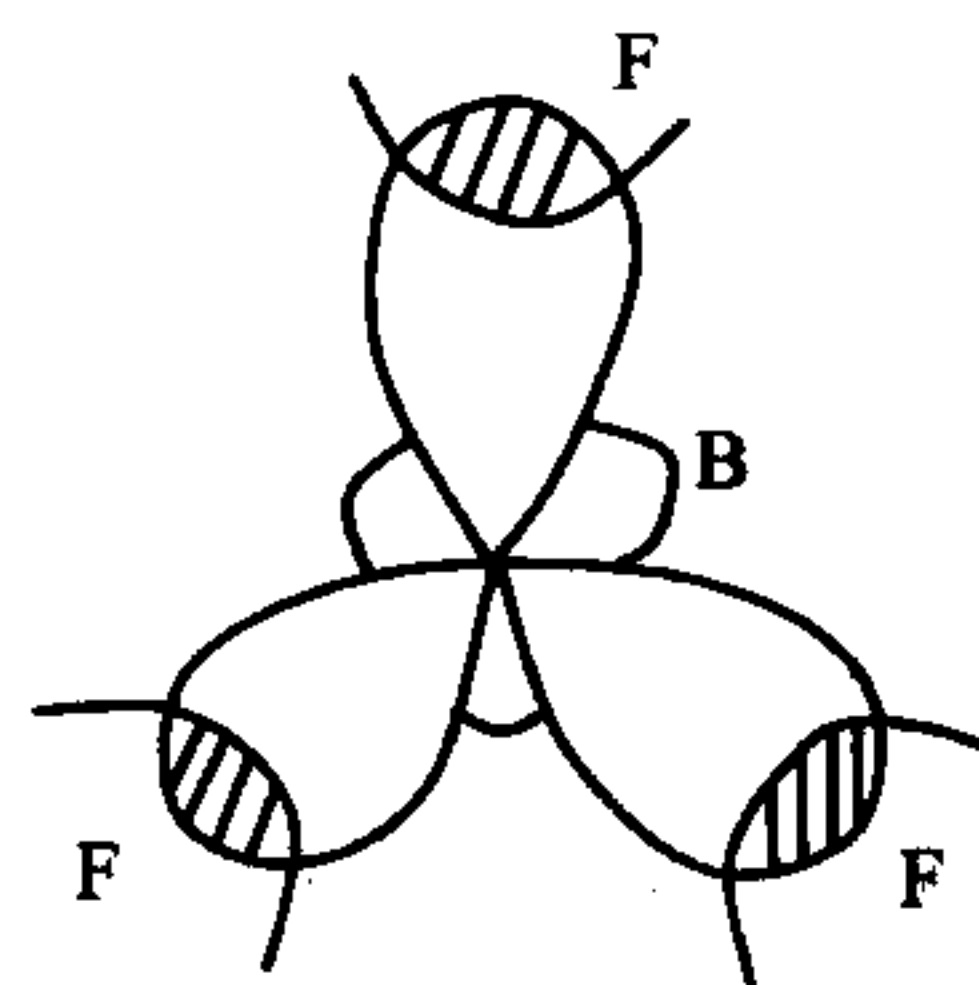


图 7.4  $BF_3$  分子的几何构型

用价键理论讨论问题时,应注意两类问题:

### 1. 键角的变化

(1) 键角随  $s-p$  杂化轨道中  $s$  轨道和  $p$  轨道所占的份额的不同而变化,不难得出, $p$  成分越大,键角越小,且越靠近  $90^\circ$ ;反之,键角趋于增大。如从  $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$  键角依次增大。

(2) 孤对电子使分子中键角变小。孤对电子对数越多,键角越小。如  $NH_3$  分子中键角大于  $H_2O$  分子中键角。

(3) 电负性的影响,中心原子的电负性大,则键角一般相对大些。如  $H_2O$ 、 $H_2S$ 、 $H_2Se$  中键角依次变小;中心原子相同,配位原子电负性越大,则键角越小。如在  $NH_3$  和  $NF_3$  分子中,前者的键角大于后者。在  $H_2O$  和  $OF_2$  中,亦是前者大于后者。

(4) 多重键对键角的影响,多重键使键角变大。如在  $COCl_2$  中,路易斯结构式

为  $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ ,  $C$  原子采取  $sp^2$  杂化,在它的周围键角理应  $120^\circ$ ,但由于  $C$  与  $O$  之

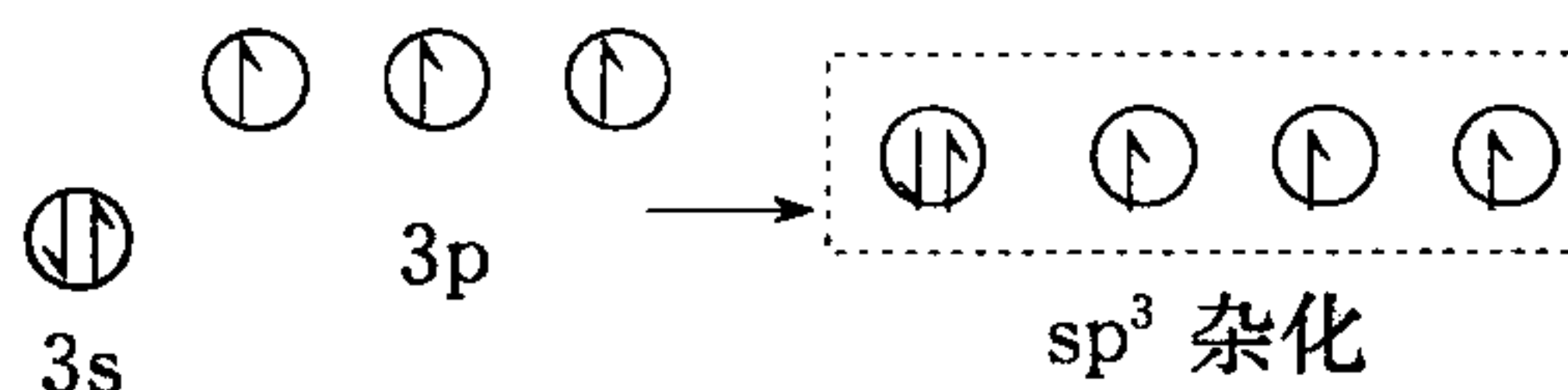
间的双键使得  $\angle \text{Cl}-\text{C}-\text{O} > 120^\circ$ , 而  $\angle \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} < 120^\circ$ 。

2. 一些主族元素的  $d$  轨道在杂化中起作用,第三周期及其后周期元素可能采取  $sp^3d$ 、 $sp^3d^2$  杂化(只有过渡元素才可能发生低一层的  $d$  轨道参加杂化),还可能不同程度地形成  $p-d\pi$  键。

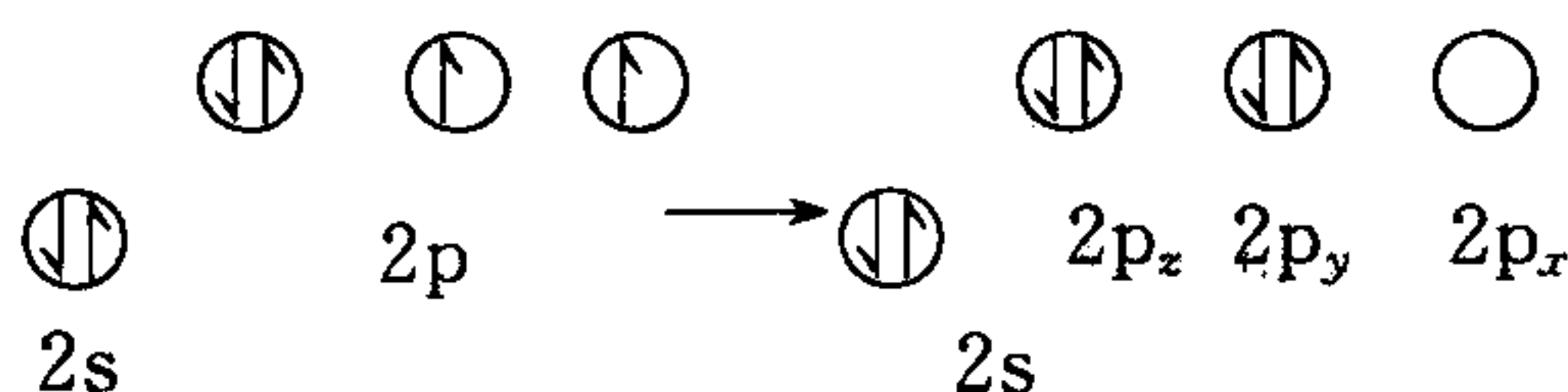


**【例 9】**讨论  $\text{H}_3\text{PO}_4$  分子中各原子之间的键合情况。

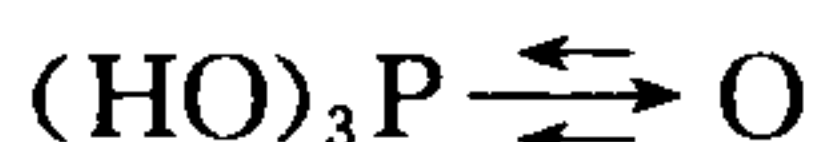
**解答** 磷原子的价轨道杂化情况如下



四个配位的氧原子中三个是羟基中氧原子,分别与磷原子、氢原子组成  $\sigma$  键,第四个氧原子是非羟基氧原子,其价层电子发生重排:



磷原子内含一对电子的一个  $\text{sp}^3$  杂化轨道与非羟基氧原子的空的  $p$  轨道 ( $2p_x$ ) 形成  $\sigma$  配键,即  $\text{P} \rightarrow \text{O}$ ,该氧原子的填有一对电子的两个  $p$  轨道 ( $2p_y, 2p_z$ ) 与磷原子的  $3d$  空轨道 ( $3d_{xy}, 3d_{xz}$ ) 肩并肩重叠,形成二个  $\pi$  配键(如图 7.5),所以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中  $\text{P}$  与非羟基氧原子的成键情况为:



因为磷原子的  $3d$  轨道的能量比氧原子的  $2p$  轨道能量高,重叠得不是很有效,故形成的  $p\text{-}d\pi$  键很弱。两个这样的  $p\text{-}d\pi$  键还抵不上半个  $p\text{-}p\pi$  键。虽然磷氧之间是三重键,但其键长介于单键与双键之间,所以通常又表示成  $(\text{HO})_3\text{P}=\text{O}$ 。由于从电荷分布来看,又接近于配位键,所以又有人用  $(\text{HO})_3\text{P} \rightarrow \text{O}$  表示。

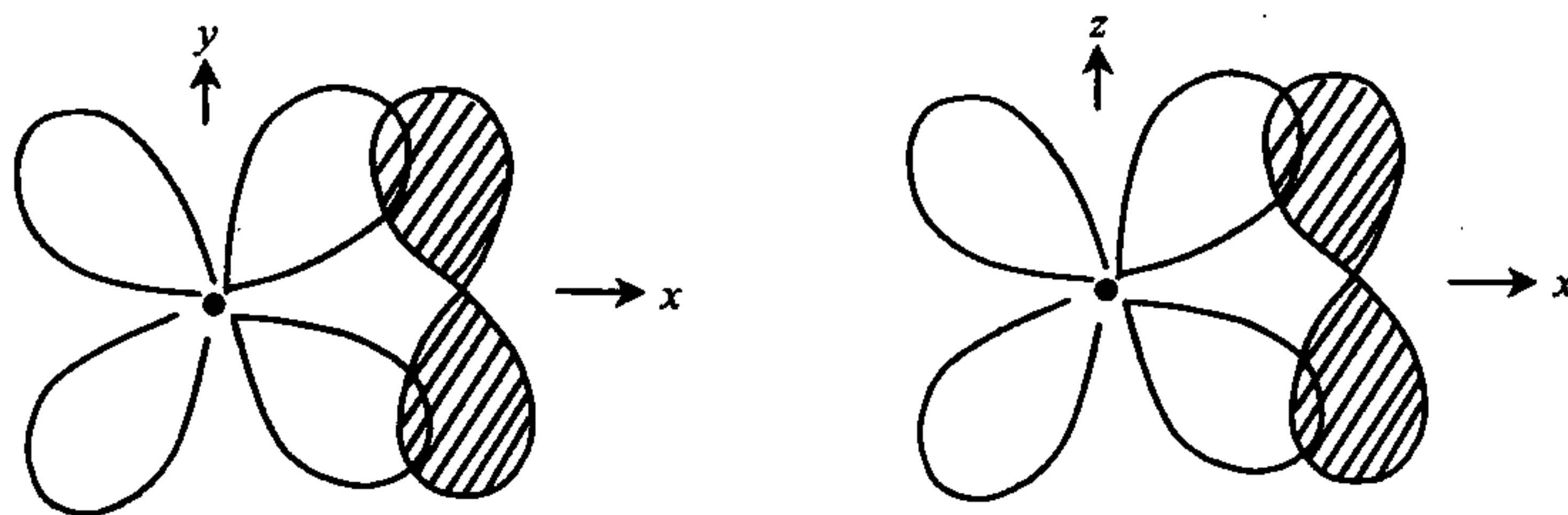


图 7.5  $d_{xy}\text{-}p_y, d_{xz}\text{-}p_z$  轨道重叠成  $\pi$  键

对于  $\text{PO}_4^{3-}$ , 四个氧原子处于同等位置,故磷氧间都存在  $p\text{-}d\pi$  成分,只不过平均后就显得更弱了。同样,第三周期的  $\text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}$  和  $\text{N}, \text{O}, \text{F}$  之间也都可能有类似的结构特点。第三周期非金属原子作为中心原子所形成的  $p\text{-}d\pi$  键,从左到右应越来越强。在无机化学中考虑这种  $p\text{-}d\pi$  键的形成与强弱,有助于我们对分子或离子性质的理解。如  $\text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{Cl}$  含氧酸阴离子,中心原子与氧结合越紧,变形性就越小,越不容易聚合成多酸阴离子。

**【例 10】**判断下列键能大小顺序并说明理由。

- (1) C—H, Si—H, Ge—H, Sn—H
- (2) C—Cl, Si—Cl, Ge—Cl, Sn—Cl
- (3) Si—F, Si—Cl, Si—Br, Si—I

**解答**

- (1) C—H > Si—H > Ge—H > Sn—H
- (2) C—Cl < Si—Cl > Ge—Cl > Sn—Cl
- (3) Si—F > Si—Cl > Si—Br > Si—I

理由如下：

- (1) 只有  $\sigma$  键, 其键能大小与原子性质有关。
- (2) C—Cl 只有  $\sigma$  键, 而 Si—Cl 等还有一定程度的 p-d $\pi$  键, 其变化与原子性质有关。
- (3) Si 与卤素原子键合类型相同, 其变化与原子性质有关。

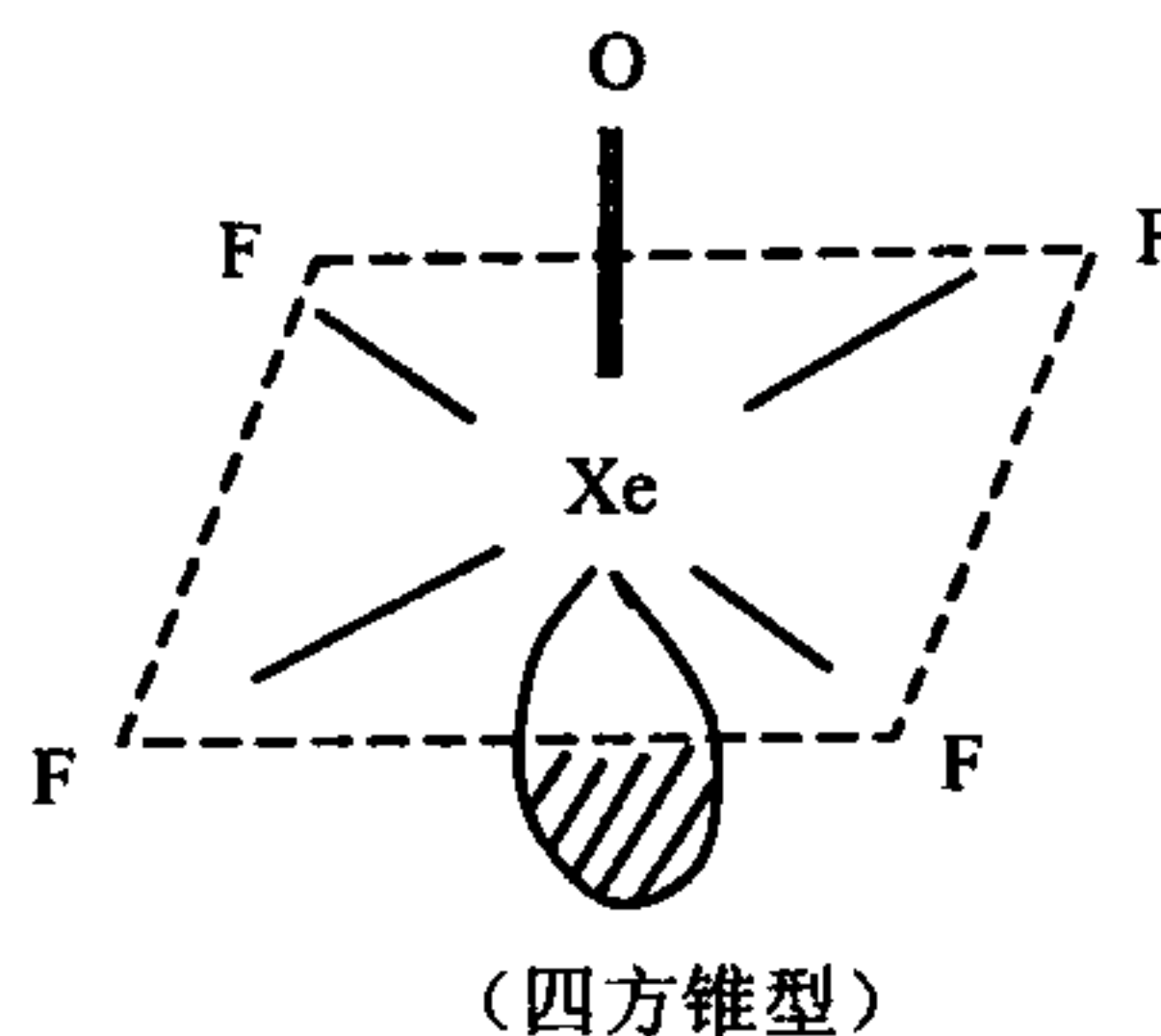
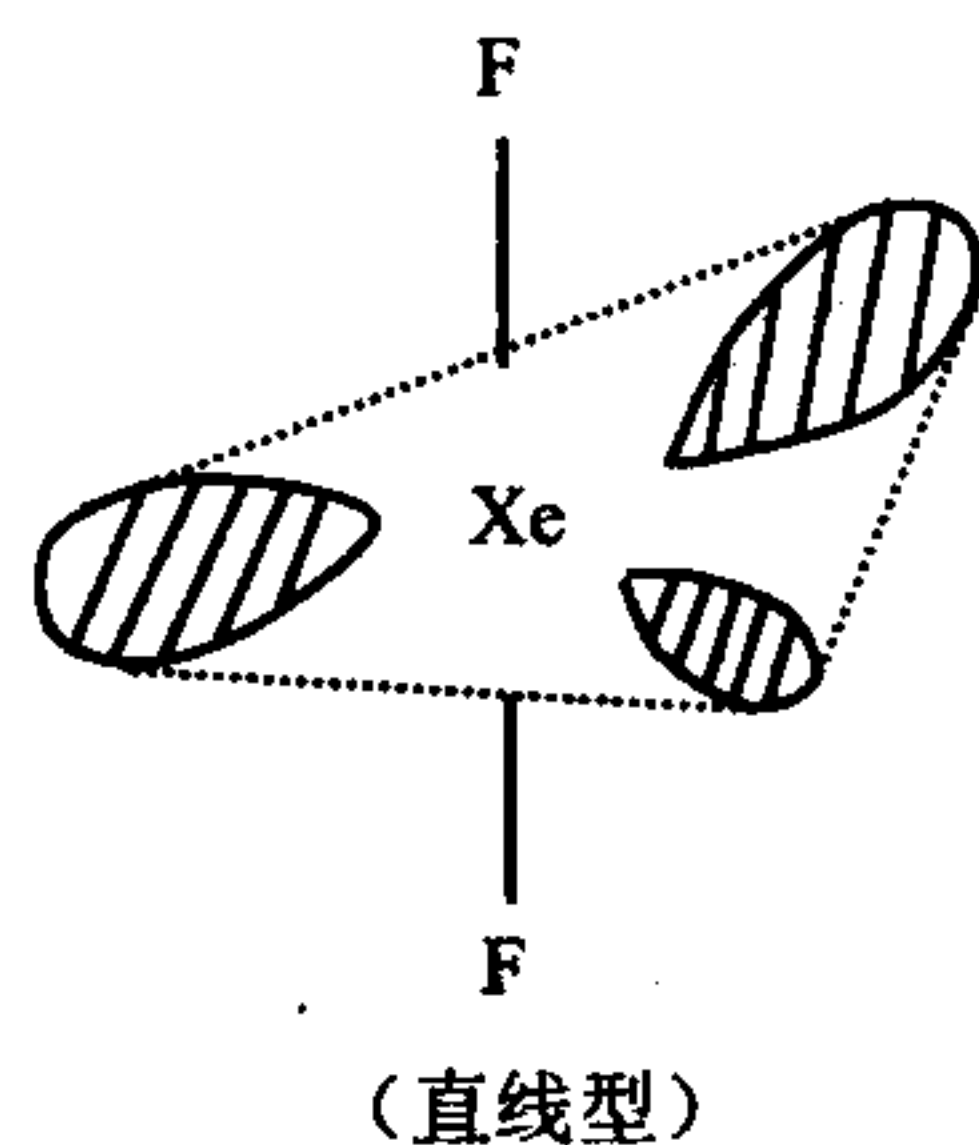
**【例 11】**完成下表。

分子	中心原子价层中电子对数	电子对的理想排布	中心原子可能采用的杂化类型	中心原子上孤对电子对数	分子的形状
CO <sub>2</sub>					
SnCl <sub>2</sub>					
SO <sub>3</sub>					
NF <sub>3</sub>					
SF <sub>4</sub>					
IF <sub>3</sub>					
XeF <sub>4</sub>					

**解答** NF<sub>3</sub> 分子的答案依次是: 4 对电子; 正四面体; sp<sup>3</sup> 杂化; 一对孤对电子; 三角锥形。其他答案请读者自己完成。

**【例 12】**画出 XeF<sub>2</sub> 和 XeOF<sub>4</sub> 分子的构型并注明孤对电子的位置。

**解答**



**【例 13】**如何用价层电子对互斥理论判断键角的相对大小?

**解答** (1) 首先决定几何构型,如果是直线型,键角最大,平面三角形次之,等等。

(2) 在基本结构相近的情况下,考虑孤对电子的影响、重键的影响、电负性的影响等。

**【例 14】**p-p 离域  $\pi$  键形成的条件是什么?

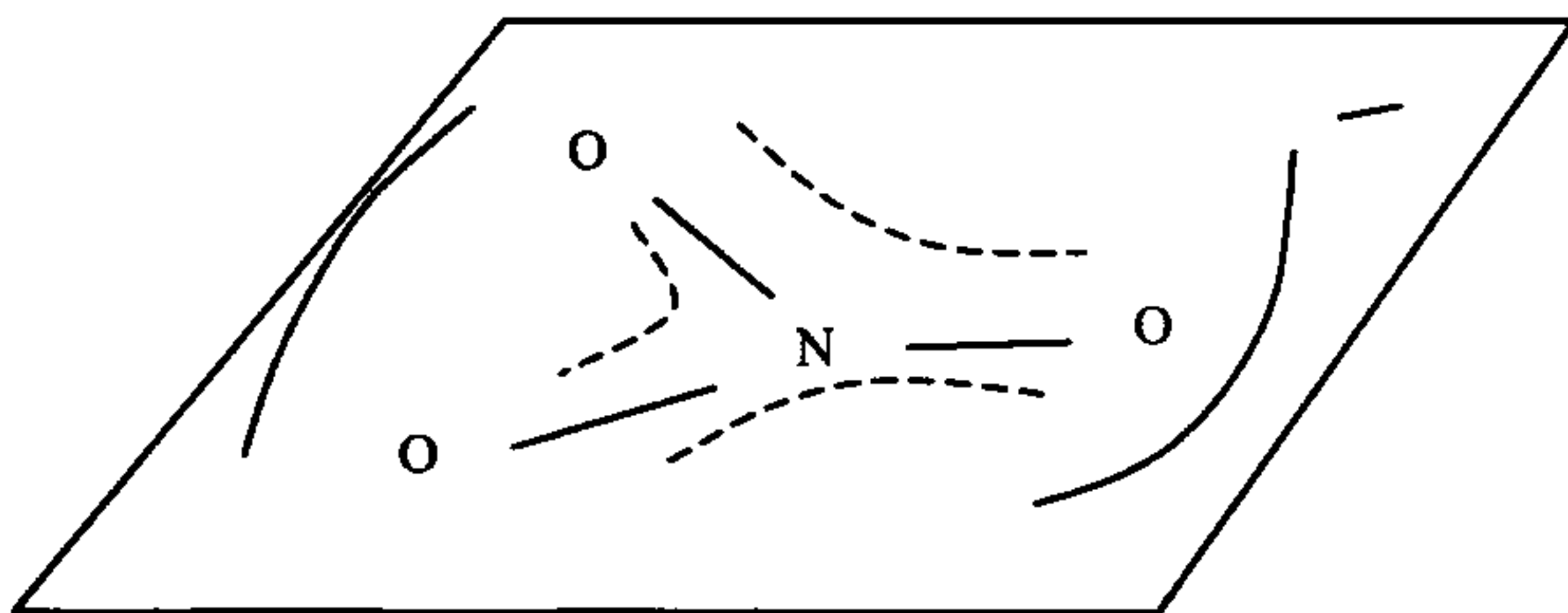
**解答** (1) 形成 p-p 离域  $\pi$  键的原子都在同一平面上,每个原子都至少提供一个相互平行的 p 轨道。

(2) 分子中的平行的  $\pi$  轨道上电子数要少于 p 轨道数目的 2 倍。

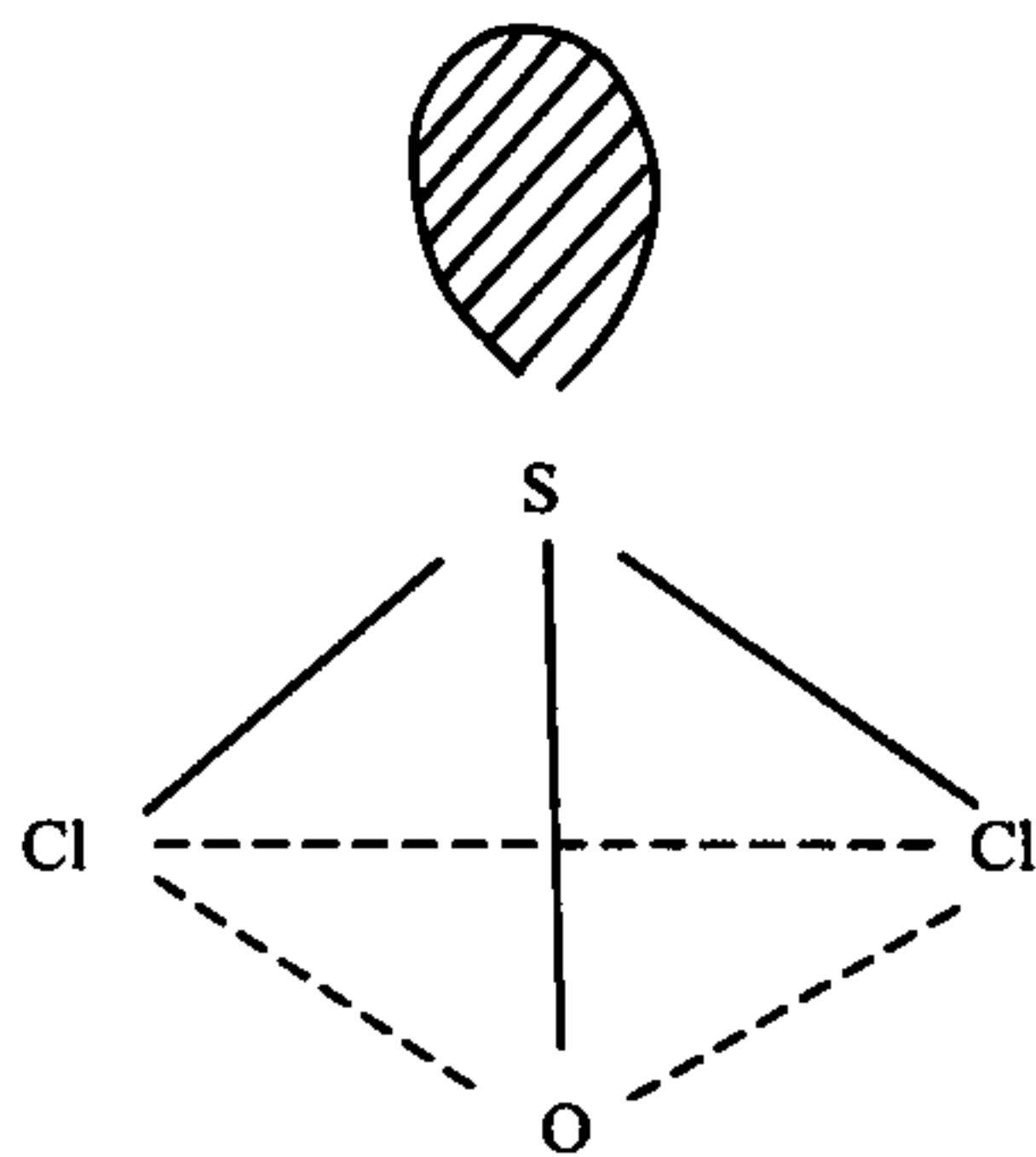
**【例 15】**讨论  $\text{NO}_3^-$  的结构。

**解答** (1) 氮原子采用  $sp^2$  杂化。

(2) 氮原子还有一个未参加杂化的 p 轨道垂直于分子平面,并有一对电子,3 个配位氧原子各有 1 个与之平行的 p 轨道,其上各有一单电子,它们与氮原子的 p 轨道肩并肩重叠,构成大  $\pi$  键。整个体系带一个负电荷,看成是一个电子,它和原来的 5 个电子一起,填在大  $\pi$  键中,构成了四中心六电子的大  $\pi$  键,表示为  $\Pi_4^6$ 。每个 N—O 键特点是介于单键与双键之间。



**【例 16】**从结构上讨论为什么  $\text{SOCl}_2$  既能表现为路易斯酸,又能表现为路易斯碱?



**解答** 2 个氯原子各提供 1 个电子(氧原子不提供电子),使硫原子周围有 4 对电子。硫原子采用  $sp^3$  杂化。 $\text{SOCl}_2$  成三角锥形分子,锥顶硫有 1 对孤对电子,如图所示。整个分子可作电子对给予体,可以表现为路易斯碱。

又因为硫是第三周期元素,有空的价 3d 轨道,所以还可作为电子对的接受体,可以表现为路易斯酸。

因此, $\text{SOCl}_2$  既是路易斯酸,又是路易斯碱。

**【例 17】**什么是奇电子化合物? 它有哪些特征?

**解答** 价电子数之和为奇数的化合物称为奇电子化合物。它们的特征表现为(1)顺磁性；(2)有的有颜色；(3)一般表现为有较高的化学活性，相互之间易聚合。

**【例 18】** 什么叫等电子体？什么叫等电子体原理？

**解答** 重原子数(除了氢原子以外，其他原子都属重原子)相同，电子总数相等的一类物种，称为等电子体。等电子体往往具有相似的结构，如等电子分子的分子轨道中电子排布和成键情况往往相类似，这些规律称为等电子体原理。此外还有广义(价电子)等电子体，只要满足重原子数相等，价电子总数相等即可。

**【例 19】** 已知：HCl 的键长为 127 pm，由实验测得其键矩为  $3.57 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ，计算 H 原子和 Cl 原子上的分数电荷  $\delta_{\text{H}}$  和  $\delta_{\text{Cl}}$  以及 H—Cl 键的离子百分数为多少？

**解答**  $\mu$  为键矩， $q$  为电荷， $l$  为键长。

$$\mu = q \cdot l$$

(注意： $D$ (德拜) 的单位为库仑·米， $1D = 3.334 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ )

$$\therefore q = \frac{\mu}{l} = \frac{3.57 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}}{127 \times 10^{-12} \text{ m}} = 28.1 \times 10^{-21} \text{ C}$$

一个单位电荷的电量为  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。

$$\therefore \text{上面 } q = \frac{28.1 \times 10^{-21} \text{ C}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0.18 \text{ 单位电荷}$$

$$\therefore \delta_{\text{H}} = +0.18$$

$$\delta_{\text{Cl}} = -0.18$$

相对于非极性共价键与典型的离子键的荷电情况，HCl 中 H—Cl 键具有 18% 的离子性。

**【例 20】** 将卤素单质按沸点由低到高的顺序排列。

**解答**  $\text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2$

**【例 21】** 试析二氯乙烯顺反异构体沸点的差异。

**解答** 二氯乙烯为平面型分子。

顺式，无对称中心，分子偶极矩  $\mu$  不为零；反式有对称中心， $\mu = 0$ 。所以顺式分子间作用力大，沸点高，而反式分子间作用力小，沸点低。

**【例 22】** 试简单讨论分子间作用力对溶解过程的影响？

**解答** 根据

$$\Delta_{\text{s}}G_{\text{m}} = \Delta_{\text{s}}H_{\text{m}} - T\Delta_{\text{s}}S_{\text{m}}$$

$\Delta_{\text{s}}G_{\text{m}}$  表示溶解过程自由能变化， $\Delta_{\text{s}}H_{\text{m}}$  表示溶解过程中焓的变化，如果忽略化学变



化,它仅代表分子间的作用,从溶解过程的热循环可以看出

$$\Delta_s H_m = \Delta H_{\text{溶质与溶剂分子间}} - \Delta H_{\text{溶质分子间}} - \Delta H_{\text{溶剂分子间}}$$

$\Delta_s S_m$  表示溶解过程的熵变。溶解过程可以简化为焓效应或熵效应,即分子间作用力或溶解过程熵的变化。

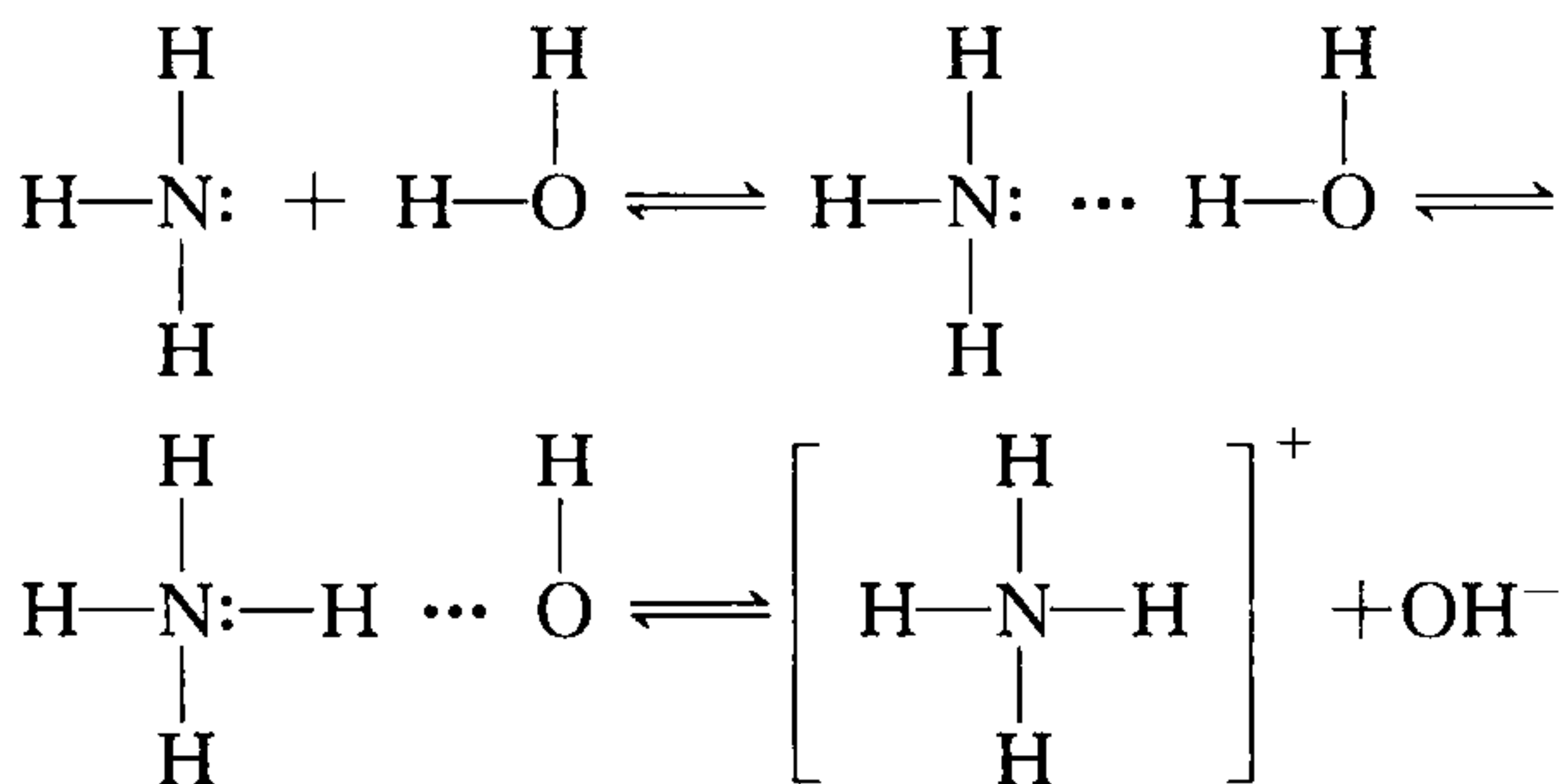
如果溶质和溶剂结构相似, $\Delta_s H_m$  必然很小,可忽略不计。决定  $\Delta_s G_m$  大小和符号的关键是  $\Delta_s S_m$ 。由于结构相似,所以  $\Delta_s H_m \sim 0$ ,而溶解过程是混乱度增加的过程,所以  $\Delta_s S_m$  总是大于零的,根据  $\Delta_s G_m = \Delta_s H_m - T\Delta_s S_m$ ,所以  $\Delta_s G_m < 0$ ,即溶解过程是自发过程。

**【例 23】** 氢氟酸随浓度的增大酸性增强。试解释原因。

**解答** 由于 HF 分子间存在氢键,在浓溶液中,以双聚为主,存在下列平衡: $H_2F_2 \rightleftharpoons H^+ + HF_2^-$ ;在稀溶液中, $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$ ,由于  $HF_2^-$  比  $F^-$  大, $HF_2^-$  形成的负电场比  $F^-$  形成的负电场弱, $HF_2^-$  结合  $H^+$  离子的能力弱于  $F^-$ ,所以  $H_2F_2$  的电离度大。

**【例 24】** 用氢键的形成说明  $NH_3(aq)$  为什么表示弱碱性。

**解答**  $NH_3$  在水中按以下步骤同  $H_2O$  形成氢键



其中  $\text{H}-\text{N}:-\text{H} \cdots \text{O}$  形成占大多数,所以  $[\text{OH}^-]$  很小,因而  $\text{NH}_3(aq)$  是弱碱。

**【例 25】** 比较  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{BaO}$  中,哪一种离子晶体的熔点最高?

**解答** 它们都是  $\text{NaCl}$  型晶体,从离子电荷和离子半径考虑, $\text{MgO}$  晶格能最大,故熔点最高。

**【例 26】** 分析  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ThO}_2$  中哪种氧化物的熔点最高。

**解答** 由原子性质和在周期表中位置推知, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$  的半径相差不大,而电荷的影响很强烈。所以氧化物晶格能从左到右越来越大,故  $\text{ThO}_2$  熔点最高。

**【例 27】** 比较 NaCl、MgCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、SiCl<sub>4</sub> 熔点高低。

**解答** 由电荷、半径、马德隆常数等决定了 MgCl<sub>2</sub> 比 NaCl 晶格能大；考虑离子间相互极化作用，AlCl<sub>3</sub> 共价成份大，而 SiCl<sub>4</sub> 为共价型化合物，分子偶极矩为零，所以熔点由高到低的顺序为

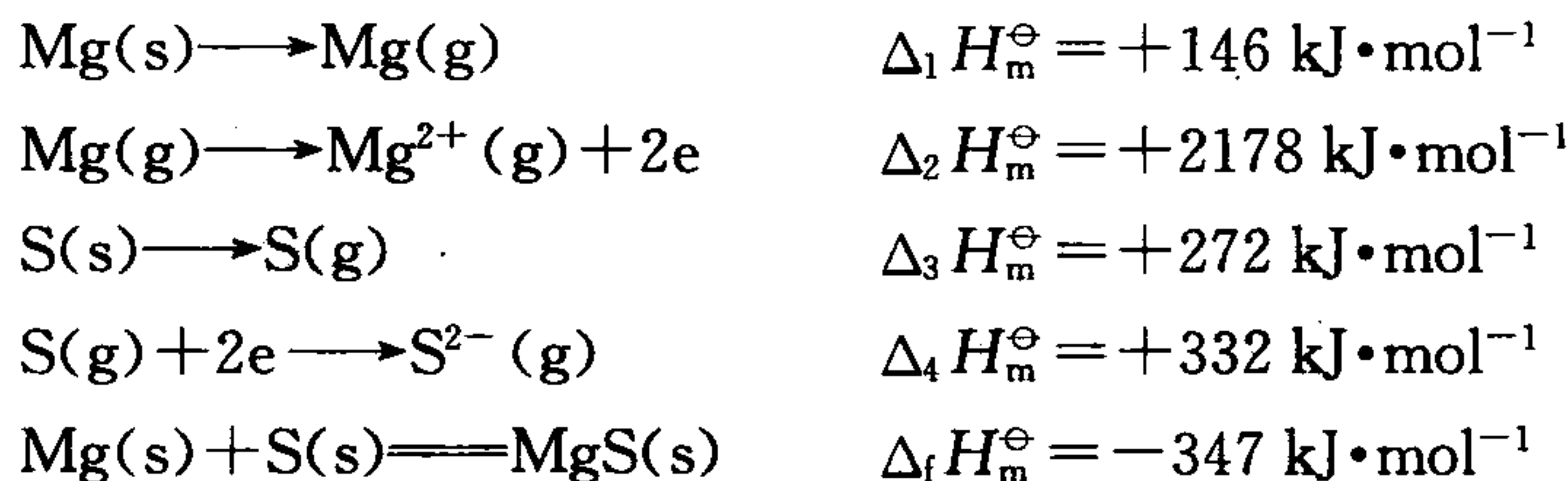


**【例 28】** 离子的极化对无机化合物的颜色产生什么影响？

**解答** 离子极化总是加深化合物的颜色。极化程度越大，化合物的颜色越深。因为极化作用使化合物趋于稳定，降低了化合物激发态和基态的能量，而且激发态能量降低多，基态能量降低少，从而使两能态之间的能量差变小。当吸收外界某特定波长的光时，电子可产生跃迁，而未被吸收的光的颜色被显示出来。所以，离子的极化越强，吸收波长越长的光，越易表现出来的是较短波长的光，化合物的颜色越深。另外温度升高，离子极化作用加强，化合物颜色变深。

当然对典型离子键的化合物，其颜色的产生主要是缺陷所致，即由于晶体的缺陷，产生了“生色中心”或者说是电子吸收可见光在晶格中移动位置。如 CuF 的颜色比 CuCl、CuBr、CuI 颜色深。

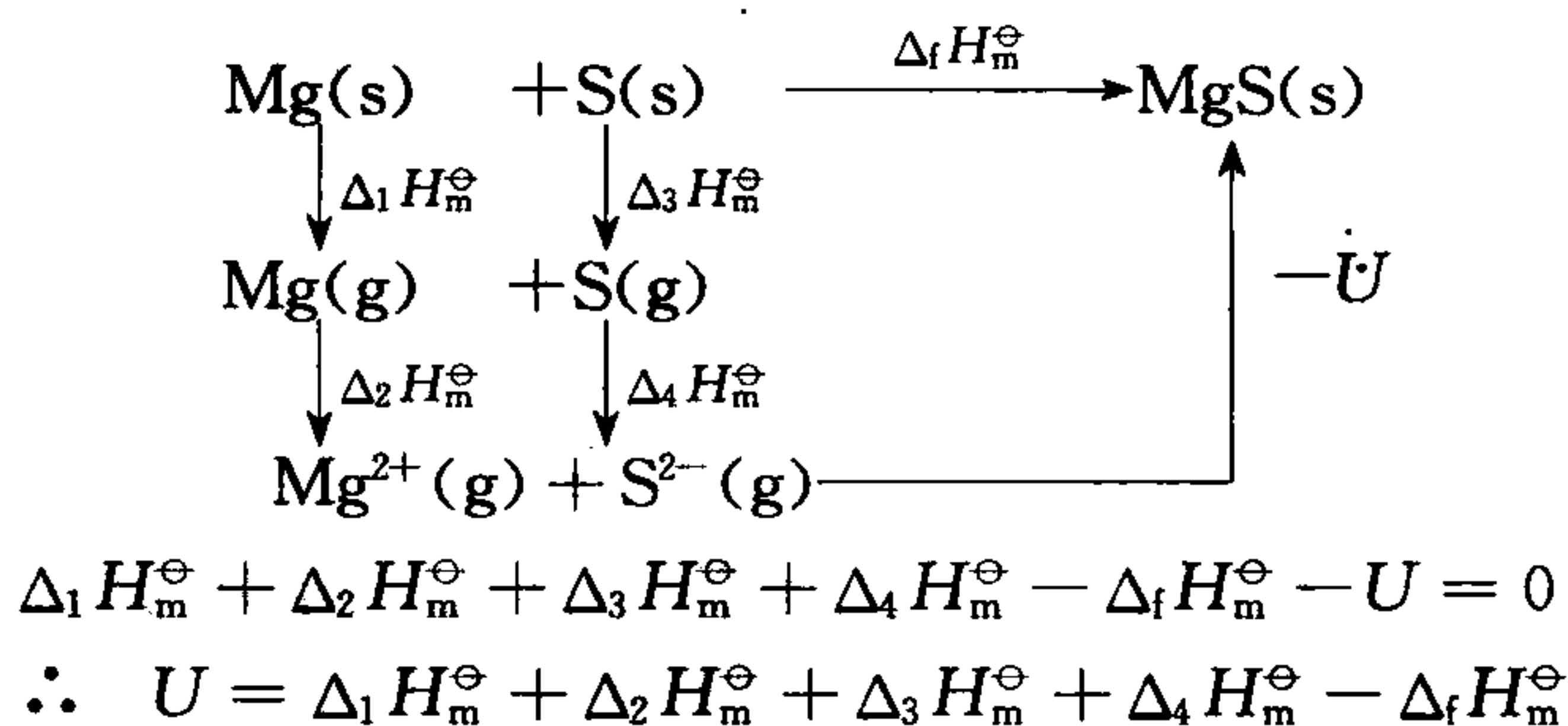
**【例 29】** 已知



(1) 计算 MgS 的晶格能。

(2) MgS 晶体具有 NaCl 结构， $A_a = 1.747$ ， $n = 8$ ，请用玻恩-朗德公式估计核间距等于多少。已知实验值  $r_0 = 260 \text{ pm}$ ，计算值与之相比，说明什么问题？

**解答** 设计循环



$$= 146 + 2178 + 272 + 332 + 347 = 3275 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

把  $U$  值代入玻恩-朗德公式中,得

$$U = \frac{138940 A_e |Z_+ \cdot Z_-|}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

即

$$3275 = \frac{138940 \times 1.747 \times 2 \times 2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

$$r_0 = \frac{138940 \times 1.747 \times 4 \times 7}{3275 \times 8} = 259.4 \text{ (pm)}$$

与实验值相比,误差仅为 0.6%。这说明 MgS 晶体特征是离子型的。

**【例 30】**试确定  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Eu}(\text{OH})_3$  碱性相对强弱顺序。

**解答** 氢氧化物的酸碱性取决于其离解方式。令  $\phi = \frac{Z_+}{r_+}$ , ( $Z_+$  为金属离子电荷,  $r_+$  为金属离子半径), 当  $r$  以  $1 \times 10^{-10} \text{ m}$  为单位时

若  $\sqrt{\phi} < 2.2$ , 是碱性;

若  $2.2 < \sqrt{\phi} < 3.2$ , 是两性;

若  $\sqrt{\phi} > 3.2$ , 是酸性。

可见  $\frac{Z_+}{r_+}$  小, 碱性强。同族中  $r_+$  大, 则碱性强, 从  $\text{Sc}^{3+}$  到  $\text{La}^{3+}$  离子半径越来越大, 并且由于镧系收缩的影响,  $\text{Y}^{3+}$  的半径处于  $\text{Er}^{3+}$  附近, 故碱性相对由强到弱的顺序为  $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 。

**【例 31】**在  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  中, 哪种离子最易水解?

**解答**  $\text{Sc}^{3+}$  离子最易水解。因为金属离子  $\frac{Z_+}{r_+}$  越大, 越易水解。

**【例 32】**填空: 阳离子的极化能力与\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_有关, 电荷越高, 极化作用越\_\_\_\_, 半径越大, 极化作用越\_\_\_\_。半径越大, 阳离子的变形性越\_\_\_\_, 阳离子电子构型以\_\_\_\_和\_\_\_\_变形性最大, \_\_\_\_\_次之, 最差的为\_\_\_\_。阴离子极化和变形性对简单离子来说和阳离子类似, 复杂阴离子的变形性在电荷相等时, 半径越大则变形性越\_\_\_\_, 在复杂的阴离子中, 中心原子氧化数越高, 则整个阴离子变形性越\_\_\_\_。

**解答** 电子构型、离子电荷、离子半径, 大、小。大, 18, 18+2 电子, 不规则电子构型, 8 电子构型。大, 小。

**【例 33】**用有理指数定律, 表明下图带阴影单位立方晶体的某些晶面或解理面。

**解答** 因为截数分别是 1,  $\infty$ ,  $\infty$ , 所以倒易截数之比为

$$\frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} = 1 : 0 : 0$$

同理

$$\frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} = 1 : 1 : 0$$

$$\frac{1}{\infty} : \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} = 0 : 1 : 0$$

$$\frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{1} = 1 : 1 : 1$$

【例 34】图 7.7 是 NaCl 晶胞结构图, 据此写出 NaCl 晶胞中各离子的分数坐标, 并求出正、负离子间距离。

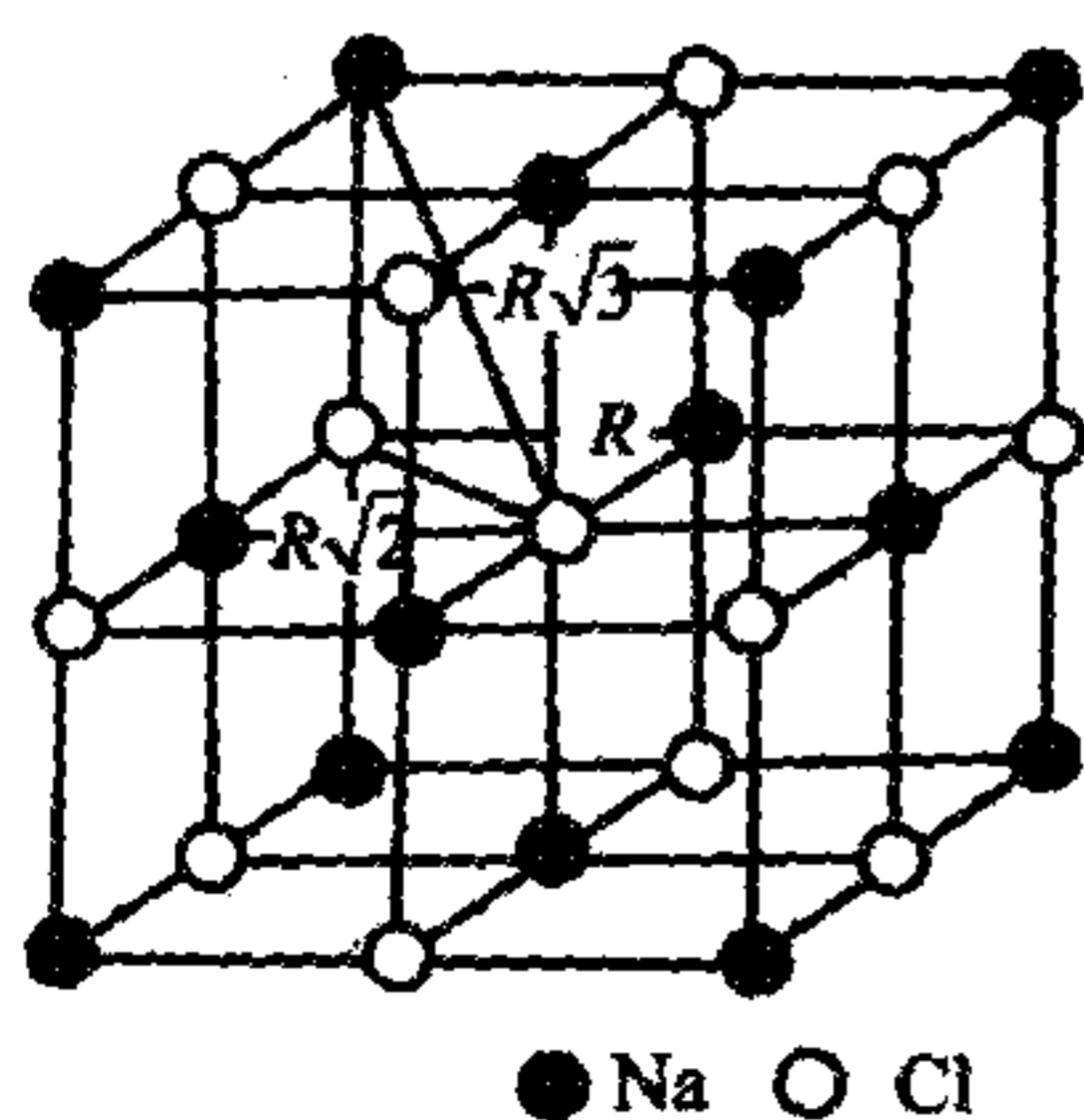
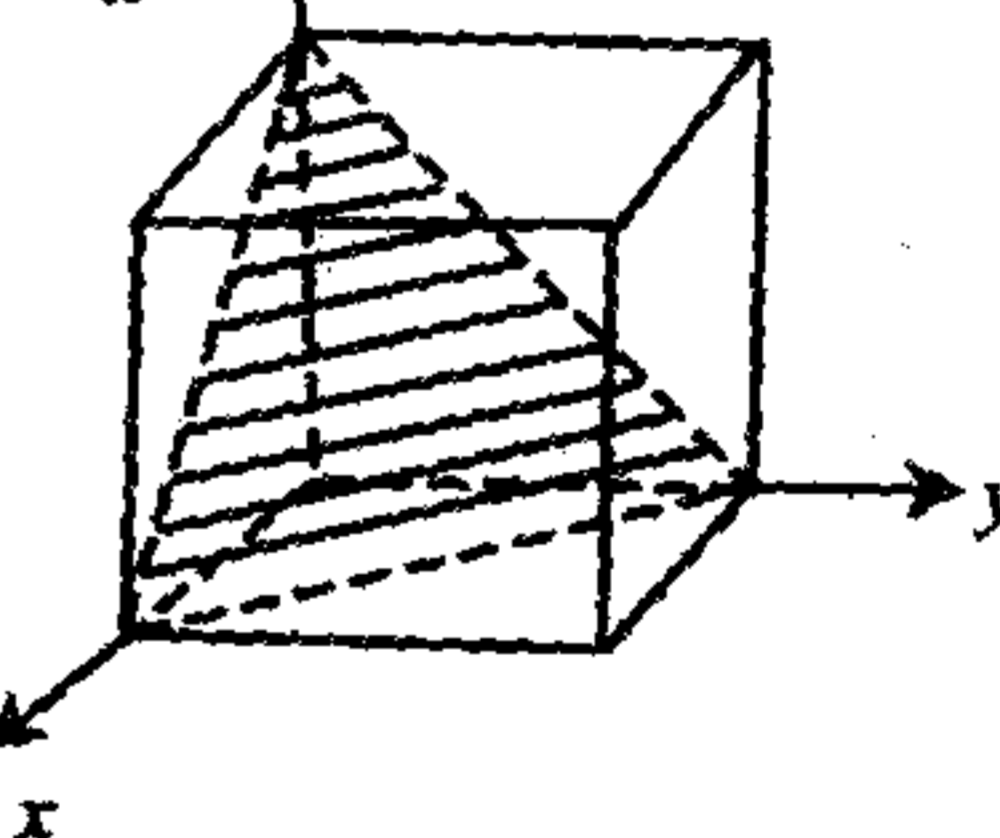
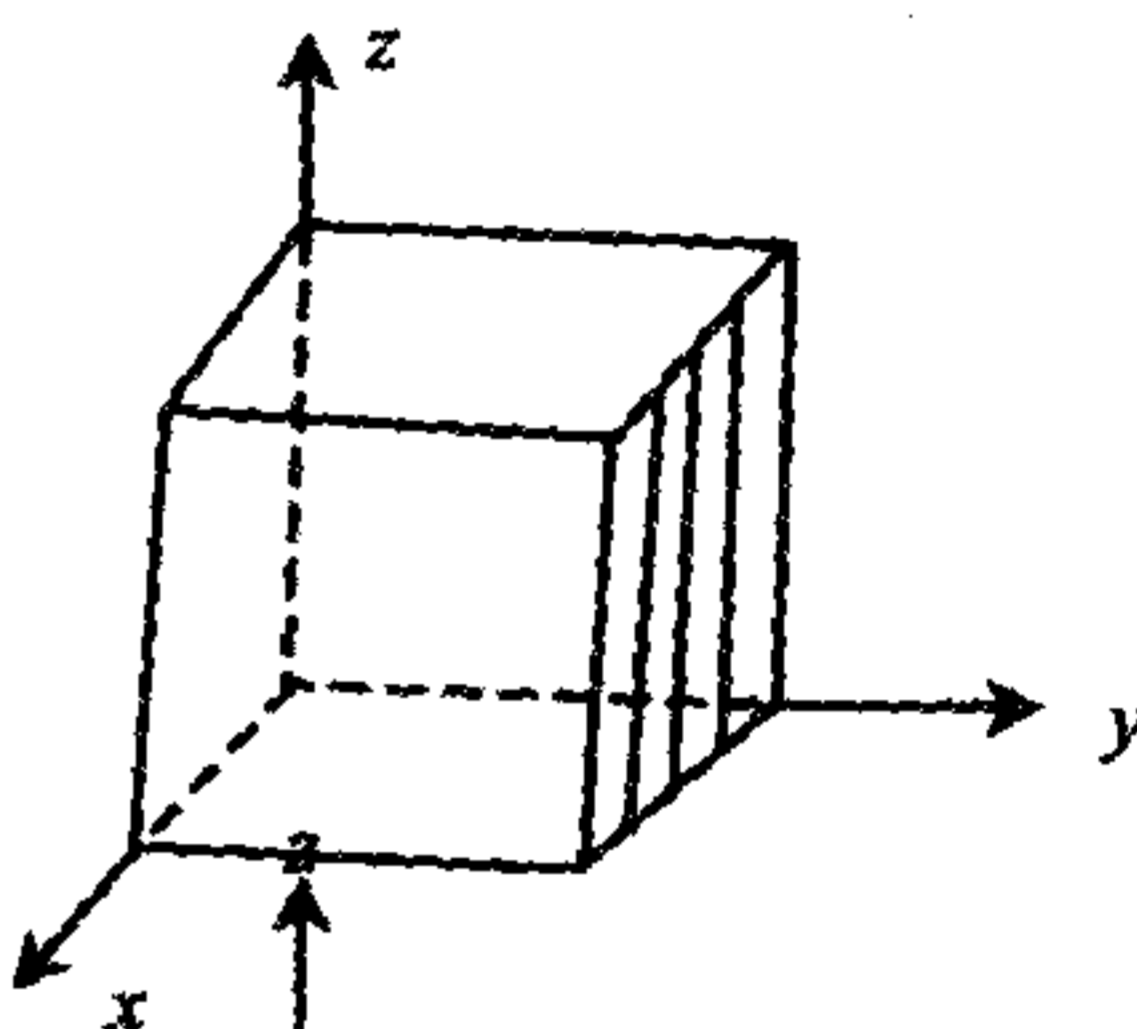
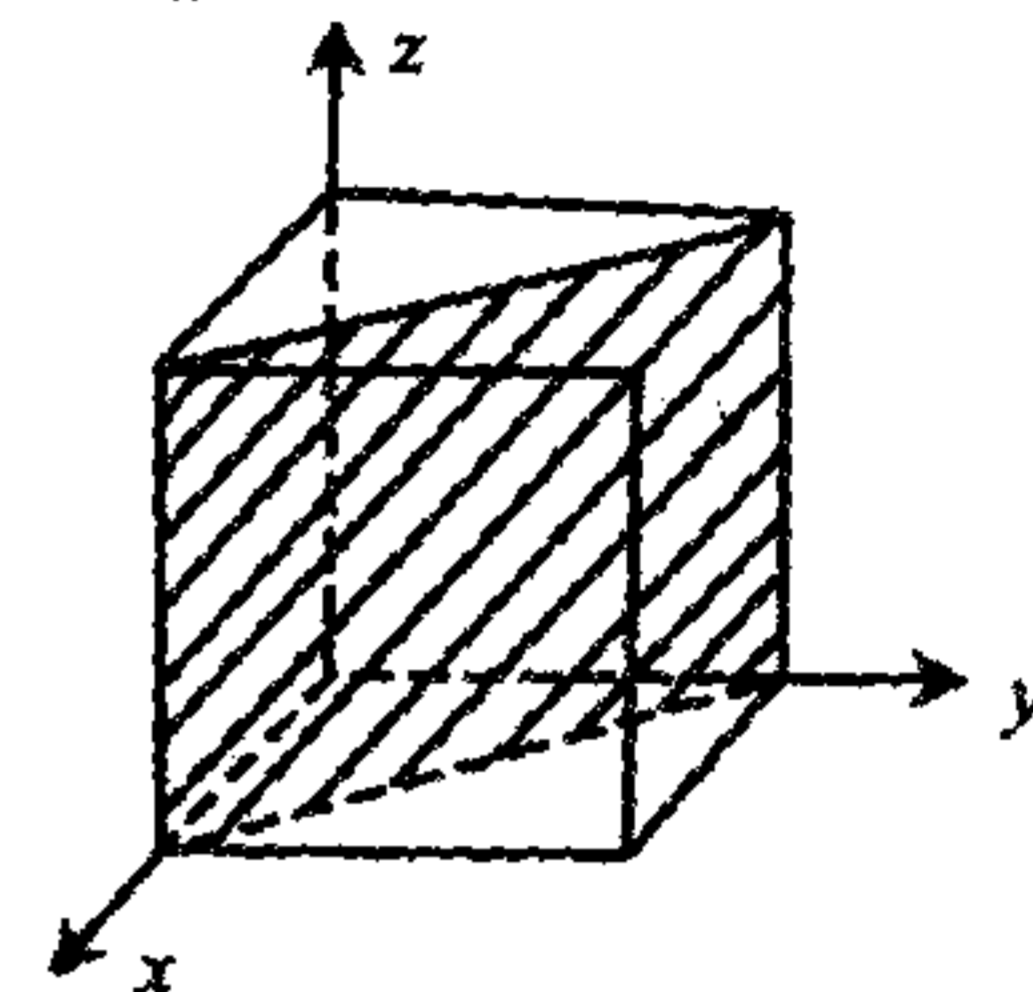
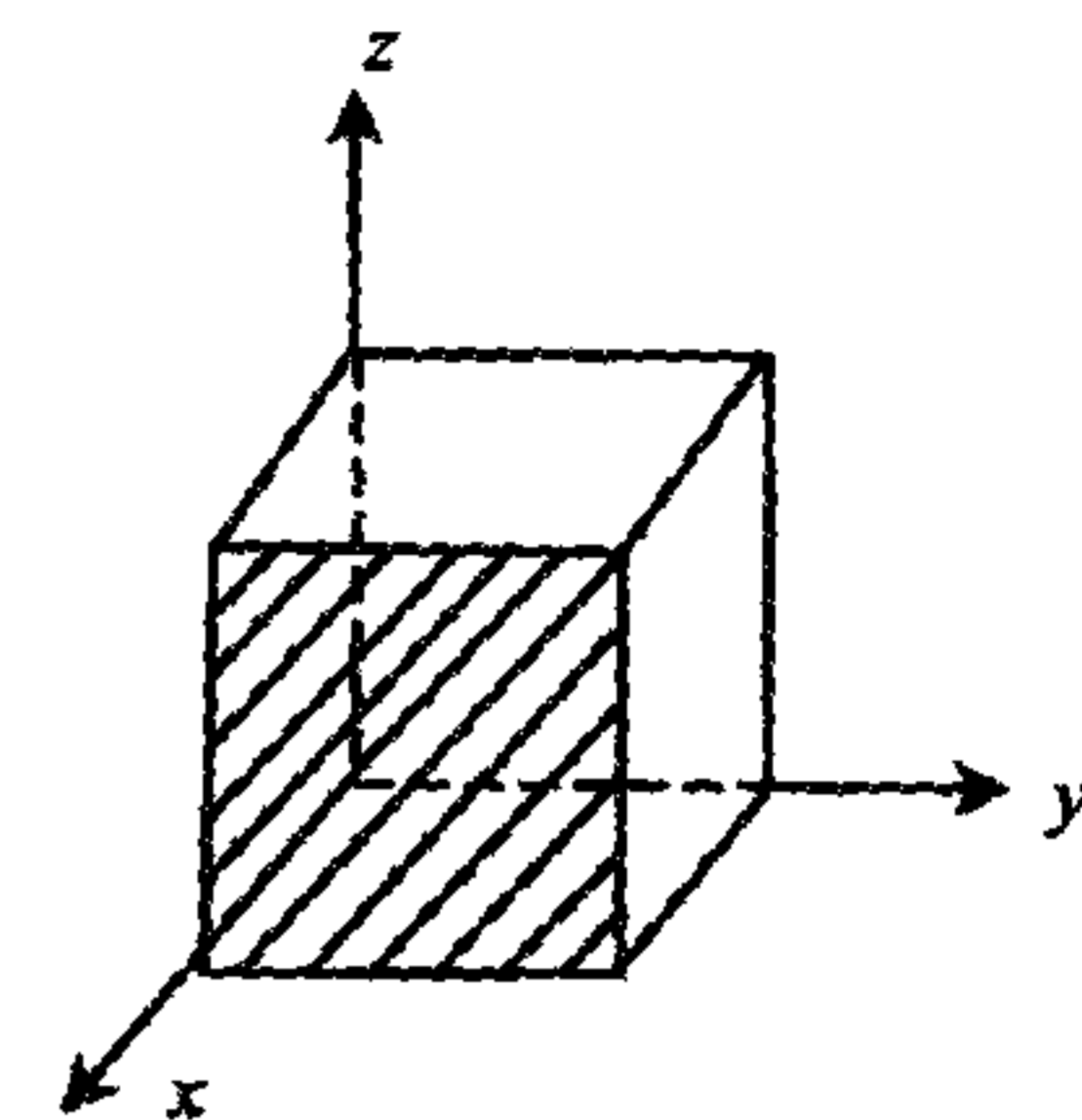


图 7.7 NaCl 晶胞



解答 NaCl 晶胞如图 7.7。

Na<sup>+</sup>: 面心立方, 每个晶胞含 4 个。

Cl<sup>-</sup>: 面心立方, 每个晶胞含 4 个。

Na<sup>+</sup>, 顶点 (0, 0, 0); 底面  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ; 侧面  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ; 前面  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 。

对立着 Cl<sup>-</sup>: 在 a 轴上  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ; b 轴上  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ;



$c$  轴上  $(0, 0, \frac{1}{2})$ ; 中心  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。

当然  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的坐标可以互换。

设晶胞中两离子 A 和 B 的分数坐标分别为  $x_A, y_A, z_A$  和  $x_B, y_B, z_B$ , 则 AB 间距离等于  $|\overline{AB}| = |(x_B - x_A)a + (y_B - y_A)b + (z_B - z_A)c|$

此处  $a, b, c$  分别表示各轴的单位长度。例如 NaCl 是立方晶系。  $a = b = c =$  晶胞边长。

所以 NaCl 中阴离子与阳离子核间距  $= \left| \left(\frac{1}{2} - 0\right)a + (0 - 0)a + (0 - 0)a \right| = \frac{1}{2}a$

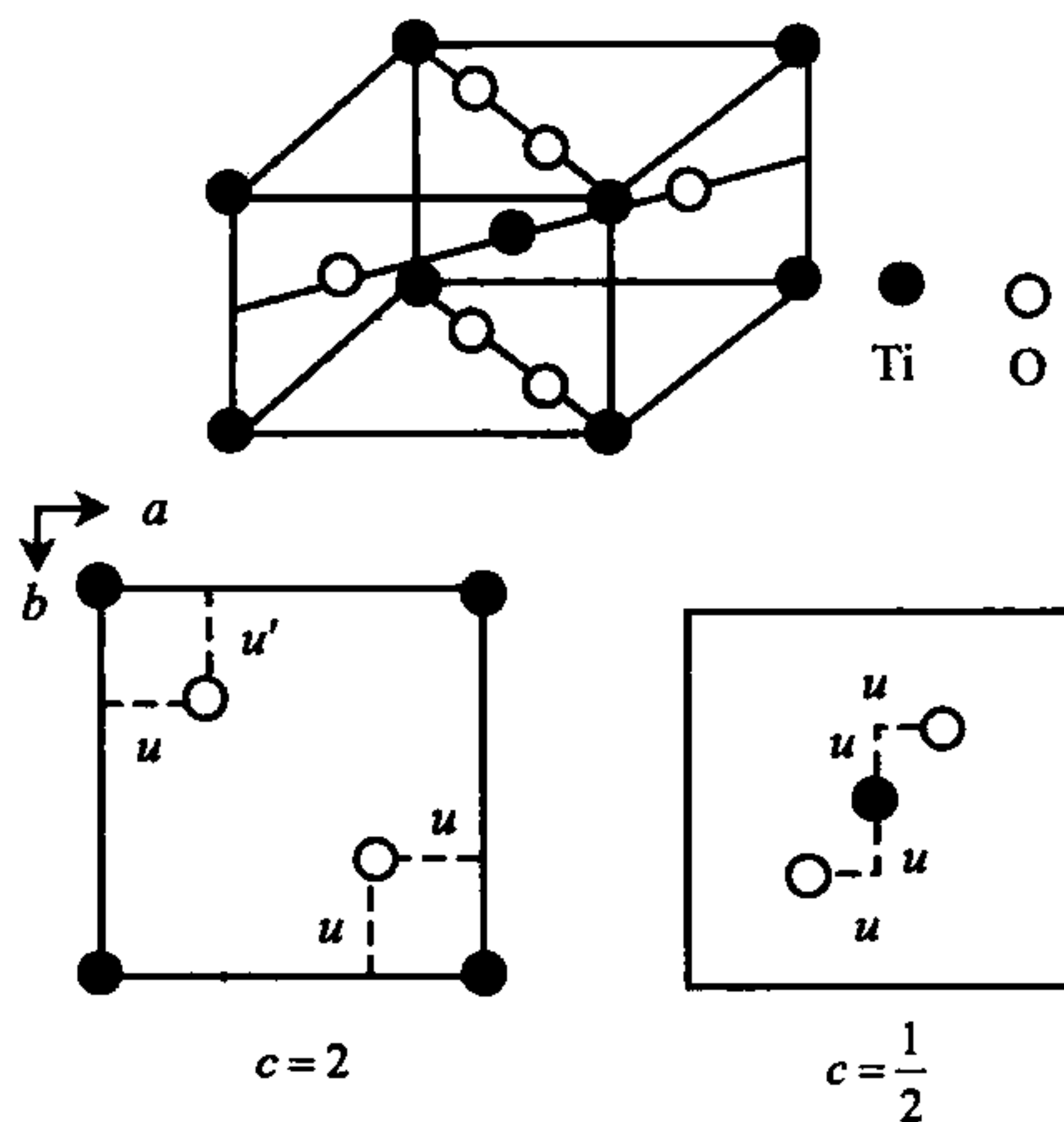


图 7.8 金红石  $\text{TiO}_2$  型

**【例 35】** 参见图 7.8, 试写出金红石中离子的分数坐标。

解答  $\text{Ti}^{4+} (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 。

$\text{O}^{2-} (u, u, 0), (1-u, 1-u, 0),$

$\left(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2}\right),$

$\left(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}\right)$ 。

$u$  表示某一参数。

**【例 36】** NaCl 和立方 ZnS 都是立方晶系。它们的晶胞结构各有何特点? 立方 ZnS 和六方 ZnS 结构区别何在?

解答 NaCl 晶胞中有四个  $\text{Cl}^-$ , 形成四个八面体空隙, 分别被四个  $\text{Na}^+$  占据, 当然也可看成由四个  $\text{Na}^+$  形成四个八面体空隙被四个  $\text{Cl}^-$  占据。立方 ZnS 晶胞中有四个  $\text{S}^{2-}$ , 形成的四面体空隙有八个, 其中有一半的互不相邻的四面体空隙被  $\text{Zn}^{2+}$  占据, 也可看成四个  $\text{Zn}^{2+}$  构成的八个四面体空隙中一半被  $\text{S}^{2-}$  占据。NaCl 和立方 ZnS 的阴离子都是采用立方最紧密堆积方式。若  $\text{S}^{2-}$  采用六方最紧密堆积,  $\text{Zn}^{2+}$  占据了一半四面体空隙(即两个), 这就是六方硫化锌(或称纤维硫化锌)。

**【例 37】** CsCl 晶胞中有几个  $\text{Cs}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子? 晶胞结构如何?

解答 CsCl 晶胞中各有一个  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  采用简单立方堆积, 在晶胞内只有一个立方体空隙被  $\text{Cs}^+$  占据, 也可看成  $\text{Cs}^+$  围成的立方体空隙中有一个  $\text{Cl}^-$ 。

**【例 38】** 什么是  $\text{CaF}_2$  (萤石)、 $\text{TiO}_2$  (金红石) 的晶胞? 其中阴离子的堆积特点如何? 什么是反萤石结构?

解答  $\text{CaF}_2$  晶胞中  $\text{Ca}^{2+}$  为立方面心堆积, 所有的四面体空隙被  $\text{F}^-$  占据。可把  $\text{F}^-$  看成是简单立方堆积, 即  $\text{F}^-$  立方包围  $\text{Ca}^{2+}$ , 其中有一半的  $\text{F}^-$  立方体空隙是空

的。如果阳离子和阴离子位置与  $\text{CaF}_2$  相反,如  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  的氧化物、硫化物、硒化物、碲化物,这是反萤石结构。

$\text{TiO}_2$  是四方晶系,晶胞中,  $\text{Ti}^{4+}$  作较大程度变形体心立方排列,内含四个  $\text{O}^{2-}$ ,每个  $\text{O}^{2-}$  被三个  $\text{Ti}^{4+}$  平面包围。也可看成是  $\text{O}^{2-}$  作假立方密堆积,其中有  $\frac{1}{2}$  的八面体空隙被  $\text{Ti}^{4+}$  占据。

**【例 39】**为什么有些离子晶体表现为层状结构?

**解答** 许多氯化物、溴化物、碘化物和硫化物由于离子性差,或者说离子相互极化强,从而表现为层状结构,例如在  $\text{CdCl}_2$  晶体中,  $\text{Cl}^-$  离子采取面心立方紧密(ccp)堆积,  $\text{Cd}^{2+}$  离子在阴离子层间交替占据八面体空隙。在  $\text{CdI}_2$  晶体中,  $\text{I}^-$  离子采取六方紧密堆积(hcp),  $\text{Cd}^{2+}$  离子夹在  $\text{I}^-$  层间,交替占据八面体空隙,类似这层状结构还有大多数的  $\text{M}(\text{OH})_2$ 。对于  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_3$  等,它们的阴离子也是 hcp 堆积,八面体空隙中的  $\frac{1}{3}$  被阳离子按层交替占据,层状特点十分明显。

**【例 40】**刚玉结构的特点是什么?

**解答** 类似  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的结构,它属于三方晶系,  $\text{O}^{2-}$  可被看成 hcp 堆积,八面体空隙的  $\frac{2}{3}$  被阳离子占据。氧化物  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$  等)常有这种结构,是一种很稳定的结构。

## 习 题

### 一、选择题

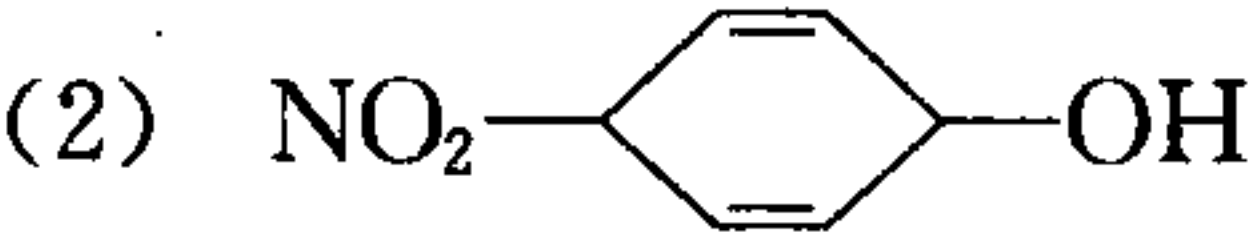
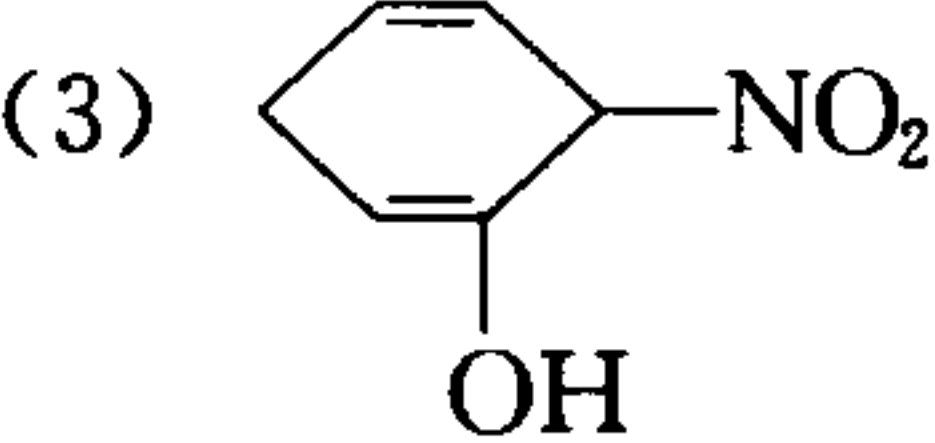
- $\text{NO}_3^-$  合理的共振结构式总数为( )。  
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
- $\text{BF}_3$  的合理的共振结构式总数为( )。  
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
- 下列各结构式中能与  $\cdot\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\cdot$  构成共振结构式的是( )。  
(A)  $^{\ominus}:\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:^{\oplus}$  (B)  $:\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$  (C)  $\cdot\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$  (D)  $\ddot{\text{N}}\equiv\ddot{\text{O}}\cdot$
- 下列有关  $\text{HOCN}$  分子的共振结构中,最稳定的是( )。  
(A)  $\text{H}-\text{O}=\text{C}=\text{N}$  (B)  $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$   
(C)  $\text{H}-\text{O}\equiv\text{C}-\text{N}$  (D)  $\text{H}=\text{O}-\text{C}=\text{N}$
- 在下列说法中,正确的是( )。

- (A) 相同原子间的双键键能是单键键能的两倍。  
 (B) 原子形成共价键的数目等于基态原子的未成对电子数。  
 (C) 分子轨道是由同一原子中能量近似,对称性匹配的原子轨道线性组合而成。  
 (D)  $p_x$  和  $d_{xy}$  的线性组合形成  $\pi$  成键轨道和  $\pi^*$  反键轨道。
6. 假定  $\text{NH}_3^+$  是平面构型,并且有三个等价的氢原子,中心氮原子的杂化方式为( )。  
 (A)  $sp^3$  (B)  $sp$  (C)  $sp^2$  (D)  $sd^2$
7. 假定  $\text{CH}_3$  是平面结构,并且在外磁场中处于平衡,不成对电子处在什么原子轨道上?(假设  $\text{CH}_3$  分子在  $xy$  平面)( )  
 (A)  $2s$  (B)  $2p_x$  (C)  $2p_y$  (D)  $2p_z$
8.  $\text{OF}_2$  分子中,氧原子采取的杂化方式为( )。  
 (A)  $sp^2$  (B)  $sp^3$  (C)  $spd^2$  (D)  $sd^2$
9.  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  分子中,N原子的杂化类型为( )。  
 (A)  $sp^3$  (B)  $sp^2$  (C)  $sp$  (D)  $sd$
10.  $\text{IO}_6^{5-}$  中的 I 是采用何种形式杂化( )。  
 (A)  $sp^3d^2$  (B)  $d^2sp^3$  (C)  $sp^3d$  (D)  $dsp^3$
11. 叠氮酸的结构式是  $\text{H}-\overset{1}{\text{N}}-\overset{2}{\text{N}}-\overset{3}{\text{N}}$ ,1,2,3 号氮原子采用的杂化类型依次是( )。  
 (A)  $sp^3, sp, sp$  (B)  $sp^2, sp, sp$  (C)  $sp^3, sp, sp^2$  (D)  $sp^2, sp, sp^2$
12. 下列分子或离子为平面四方构型的是( )。  
 (A)  $\text{ICl}_4^-$  (B)  $\text{ClO}_4^-$  (C)  $\text{BrF}_4^+$  (D)  $\text{SF}_4$
13. 下列分子或离子中,属于三角锥构型是( )。  
 (A)  $\text{BCl}_3$  (B)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (C)  $\text{BrF}_3$  (D)  $\text{I}_3^-$
14. 下列分子或离子中,不是直线型的是( )。  
 (A)  $\text{XeF}_2$  (B)  $\text{I}_3^-$  (C)  $\text{BeCl}_2(s)$  (D)  $\text{CS}_2$
15.  $\text{ClO}_3\text{F}$  的结构属于( )。  
 (A) 线型 (B) 平面四方 (C) 平面三角形 (D) 四面体
16. 下列各组物质中,具有顺磁性的是( )。  
 (A)  $\text{NO}, \text{NO}_2$  (B)  $\text{NO}, \text{CO}$  (C)  $\text{NO}_2, \text{CO}$  (D)  $\text{NO}_2, \text{SO}_2$
17. 在以下各组中,分子的第一电离势有可能比组成它们的原子的第一电离势高的是( )。

- (A)  $H_2, C_2, N_2, O_2, F_2$  (B)  $H_2, N_2, O_2, F_2$   
 (C)  $H_2, C_2, N_2$  (D)  $N_2, O_2, F_2$
18. 下列分子或离子中,具有逆磁性的是( )。  
 (A)  $O_3$  (B)  $O_2$  (C)  $O_2^+$  (D)  $O_2^-$
19. 下列物种中,键长最短的是( )。  
 (A)  $O_2$  (B)  $O_2^+$  (C)  $O_2^-$  (D)  $O_2^{2-}$
20.  $N_2$  分子的最低能级空轨道是( )。  
 (A)  $\sigma_{2p}$  (B)  $\pi_{2p}^*$  (C)  $\pi_{2p}$  (D)  $\sigma_{2p}^*$
21.  $CN^-$  的最低空轨道是( )。  
 (A)  $1\pi$  (B)  $2\pi$  (C)  $5\sigma$  (D)  $6\sigma$
22. 下列物种中,未成对电子数最多的是( )。  
 (A)  $C_2^+$  (B)  $B_2^+$  (C)  $O_2$  (D)  $O_2^-$
23. 下列双原子分子中,表现为顺磁性的是( )。  
 (A)  $Be_2$  (B)  $B_2$  (C)  $C_2$  (D)  $N_2$
24. 下列各组物种中,都含有两个  $\Pi_3^4$  的是( )。  
 (A)  $N_2O, CO_2, N_3^-$  (B)  $N_2O, NO_2, N_3^-$   
 (C)  $N_2O, CO_2, NO_2$  (D)  $NO_2, CO_2, N_3^-$
25.  $N_2O_4$  中存在着( )。  
 (A) 一个  $\Pi_3^4$  (B) 两个  $\Pi_3^4$  (C) 一个  $\Pi_6^8$  (D) 两个  $\Pi_6^8$
26. 下列路易斯酸中,酸性最强的是( )。  
 (A)  $AlCl_3$  (B)  $BF_3$  (C)  $BCl_3$  (D)  $BBr_3$
27. 下列物种中,既是路易斯酸,又是路易斯碱的是( )。  
 (A)  $CCl_4$  (B)  $SOCl_2$  (C)  $NH_2^-$  (D)  $Hg^{2+}$
28. 估计下列分子中,键角最小的是( )。  
 (A)  $NH_3$  (B)  $PH_3$  (C)  $AsH_3$  (D)  $SbH_3$
29. NO 对神经细胞的损伤作用是羟基自由基引起的,它是 NO 和细胞产生的超氧离子  $O_2^-$  结合的产物,这个反应的中间物是过氧亚硝酸(ONOOH),请从下面的结构式中选择该中间体所具有正确的键角的结构式( )。
- (A)  $O=N-O-OH$  (B)  $O=N \begin{array}{l} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array} OH$   
 (C)  $O=N \begin{array}{l} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{array} OH$  (D)  $O=N-O \begin{array}{l} \diagup \\ OH \end{array}$



30. 估计下列分子或离子中,键角最小的是( )。
- (A)  $\text{NH}_3$  (B)  $\text{NO}_3^-$  (C)  $\text{NF}_3$  (D)  $\text{NCl}_3$
31. 在表示下列键角大小的顺序中,正确的是( )。
- (A)  $\text{CH}_4 > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S}$  (B)  $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} \approx \text{H}_2\text{S}$   
 (C)  $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$  (D)  $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$
32. 下列分子中,键角从大到小顺序排列正确的是( )。
- (A)  $\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{O}_3$  (B)  $\text{N}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{O}_3$   
 (C)  $\text{N}_2\text{O}, \text{O}_3, \text{NO}_2$  (D)  $\text{NO}_2, \text{O}_3, \text{N}_2\text{O}$
33. 下列各组物种中,属于等电子体的是( )。
- (A)  $\text{O}_2^-$  和  $\text{N}_2^+$  (B)  $\text{NO}_2^+$  和  $\text{NO}_2^-$  (C)  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  (D)  $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$
34. 下列各组物质中,可借用等电子体原理来讨论结构的是( )。
- (A)  $\text{O}_2^{2-}$  和  $\text{O}_2$  (B)  $\text{C}$  和  $\text{B}^+$  (C)  $\text{He}$  和  $\text{Li}$  (D)  $\text{CO}_2$  和  $\text{BH}_3\text{CO}$
35. 下列分子中,存在  $3c-2e$  键的是( )。
- (A)  $\text{B}_2\text{H}_6$  (B)  $\text{CCl}_4$  (C)  $\text{H}_2\text{O}$  (D)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$
36. 下列分子中,偶极矩不为零的是( )。
- (A)  $\text{BeCl}_2$  (B)  $\text{BF}_3$  (C)  $\text{NF}_3$  (D)  $\text{CH}_4$
37. 下列晶体中,熔化时只需克服色散力的是( )。
- (A)  $\text{K}$  (B)  $\text{H}_2\text{O}$  (C)  $\text{SiC}$  (D)  $\text{SiF}_4$
38. 试判断下列化合物熔点变化顺序,正确的一组是( )。
- (A)  $\text{MgO} > \text{BaO} > \text{BN} > \text{ZnCl}_2$  (B)  $\text{BN} > \text{MgO} > \text{BaO} > \text{ZnCl}_2$   
 (C)  $\text{BN} > \text{BaO} > \text{MgO} > \text{ZnCl}_2$  (D)  $\text{BN} > \text{BaO} > \text{ZnCl}_2 > \text{MgO}$
39. 下列物质的熔点由高到低的顺序正确的为( )。
- (A)  $\text{CuCl}_2 > \text{SiO}_2 > \text{NH}_3 > \text{PH}_3$  (B)  $\text{SiO}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{NH}_3 > \text{PH}_3$   
 (C)  $\text{SiO}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3$  (D)  $\text{CuCl}_2 > \text{SiO}_2 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3$
40. 下列物质中,共价成分最大的是( )。
- (A)  $\text{AlF}_3$  (B)  $\text{FeCl}_3$  (C)  $\text{FeCl}_2$  (D)  $\text{SnCl}_4$
41. 下列碳酸盐中,分解温度最低的是( )。
- (A)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (B)  $\text{ZnCO}_3$  (C)  $\text{BeCO}_3$  (D)  $\text{MgCO}_3$
42. 下列双原子分子中,都含有未成对电子的是( )。
- (A)  $\text{O}_2$  和  $\text{F}_2$  (B)  $\text{O}_2$  和  $\text{B}_2$  (C)  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  (D)  $\text{O}_2$  和  $\text{C}_2$
43.  $\text{CO}_2$  分子无偶极矩,说明( )。
- (A)  $\text{CO}_2$  分子是直线构型  
 (B)  $\text{CO}_2$  分子是直线构型,氧原子对称分布在碳原子两旁

- (C)  $\text{CO}_2$  分子稳定  
 (D) 碳原子和氧原子之间键的极性很小
44. 下列偶极矩等于零的化合物是( )。  
 (A)  $\text{H}_2\text{O}$  (B)  $\text{NH}_3$  (C)  $\text{HF}$  (D)  $\text{C}_6\text{H}_6$
45. 下面分子中,偶极矩最大的是( )。  
 (A)  $\text{HCl}$  (B)  $\text{HI}$  (C)  $\text{HBr}$  (D)  $\text{HF}$
46. 下列化合物中,属于极性分子的是( )。  
 (A)  $\text{CS}_2$  (B)  $\text{H}_2\text{S}$  (C)  $\text{SO}_3$  (D)  $\text{CCl}_4$
47. 下列阴离子中,极性最小的是( )。  
 (A)  $\text{SO}_4^{2-}$  (B)  $\text{NO}_3^-$  (C)  $\text{ClO}_4^-$  (D)  $\text{IO}_4^-$
48. 下列物质中,只需克服色散力就能使之汽化的是( )。  
 (A)  $\text{HCl}$  (B)  $\text{C}$  (C)  $\text{N}_2$  (D)  $\text{MgCO}_3$
49. 下列稀有气体中,沸点最低的是( )。  
 (A)  $\text{He}$  (B)  $\text{Rn}$  (C)  $\text{Ar}$  (D)  $\text{Xe}$
50. 下列物质中,沸点最高的是( )。  
 (A)  $\text{H}_2\text{Se}$  (B)  $\text{H}_2\text{S}$  (C)  $\text{H}_2\text{Te}$  (D)  $\text{H}_2\text{O}$
51. 下列物质中,沸点最低的化合物是( )。  
 (A) 氯甲烷 (B) 氯乙烷 (C) 氯丙烷 (D) 氯丁烷
52. 下列溶剂中,最能溶解离子型溶质的是( )。  
 (A)  $\text{CCl}_4$  (B)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (C)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (D)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
53. 下列说法中,总是正确的是( )。  
 (A) 色散力存在于所有分子间 (B) 在所有含氢化合物中,存在氢键  
 (C) 硅酸盐都是巨分子结构 (D) 金属氧化物都是绝缘体
54. 下列化合物中,氢键表现最强的是( )。  
 (A)  $\text{HF}$  (B)  $\text{H}_2\text{O}$  (C)  $\text{NH}_3$  (D)  $\text{HCl}$
55. 下列化合物中,存在氢键的是( )。  
 (1)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (2)   
 (3)   
 (4)  $\text{NaHCO}_3$
- (A) (1), (2), (3), (4) (B) (2) (C) (2), (3) (D) (1), (2), (3)
56.  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$  分子的键强度为  $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{F}_2$ 。该顺序的最佳解释为( )。

- (A) 分子量增加的顺序为  $N_2 < O_2 < F_2$   
 (B) 电负性增加的顺序为  $N < O < F$   
 (C) 气态原子的摩尔生成焓的增大顺序为  $N(g) > O(g) > F(g)$   
 (D) 成键轨道的电子数的增大顺序为  $N_2 > O_2 > F_2$
57. 最近发现含有镁、镍和碳 3 类元素的晶体具有超导性。该晶体结构由镁、镍原子以立方面心堆积(ccp),它们构成两种八面体空隙,一种由镍原子构成,另一种由镍、镁原子构成,两种八面体的数量比为 1 : 3,碳原子只填充在镍原子构成的正八面体空隙中,该新型超导材料的化学式为( )。
- (A)  $MgNi_3C$       (B)  $NiMg_3C$       (C)  $MgNiC$       (D)  $MgNiC_4$
58. 下列碱土金属碳酸盐中,热分解温度最高的是( )。
- (A)  $BeCO_3$       (B)  $MgCO_3$       (C)  $SrCO_3$       (D)  $BaCO_3$
59. 下列碱金属的氟化物中,在水中的溶解度最小的是( )。
- (A)  $LiF$       (B)  $NaF$       (C)  $KF$       (D)  $CsF$
60. 影响上述盐(第 59 题)溶解度大小的主要因素是( )。
- (A) 电离势      (B) 离子极化      (C) 水合能      (D) 晶格能
61. 形成硼酸晶体的作用力为( )。
- (A) 氢键、范德瓦耳斯力      (B) 共价键  
 (C) 离子键      (D) 离子键、共价键
62. 下列分子中,最不容易聚合的是( )。
- (A)  $N_2O_5$       (B)  $BeCl_2$       (C)  $AlCl_3$       (D)  $NO_2$
63. 估计下列键能最大的是( )。
- (A)  $C-Cl$       (B)  $Si-Cl$       (C)  $Ge-Cl$       (D)  $Sn-Cl$
64. 估计下列键能最大的是( )。
- (A)  $Si-F$       (B)  $Si-Cl$       (C)  $Si-Br$       (D)  $Si-I$
65. 下列氟化物中,最强的氟化剂是( )。
- (A)  $PF_5$       (B)  $AsF_5$       (C)  $SbF_5$       (D)  $BiF_5$
66. 下列化合物中,可能含有卤桥键的是( )。
- (A)  $SnCl_4$       (B)  $BeCl_2$       (C)  $CCl_4$       (D)  $HgCl_2$
67. 石墨中碳原子层之间的作用力是( )。
- (A) 共价键      (B) 配位键      (C) 自由电子      (D) 范德瓦耳斯力
68. 下列离子中,半径最小的是( )。
- (A)  $Cu^{2+}$       (B)  $Sc^{3+}$       (C)  $Ti^{3+}$       (D)  $Ti^{4+}$
69. 下列离子中,半径最小的是( )。

- (A)  $\text{Sc}^{3+}$             (B)  $\text{Y}^{3+}$             (C)  $\text{La}^{3+}$             (D)  $\text{Eu}^{3+}$
70. 下列离子中,属于(18+2)电子构型的是( )。
- (A)  $\text{Ba}^{2+}$             (B)  $\text{Cu}^{2+}$             (C)  $\text{Cu}^{+}$             (D)  $\text{Bi}^{3+}$
71. 一个离子具有下列哪一特性,才能使另一个与它接近的离子极化或变形能力增大( )。
- (A) 电荷高、半径大                            (B) 电荷高、半径小  
(C) 电荷低、半径大                            (D) 电荷低、半径小
72. 下列离子中,最易水解的是( )。
- (A)  $\text{Fe}^{3+}$             (B)  $\text{Sc}^{3+}$             (C)  $\text{Y}^{3+}$             (D)  $\text{La}^{3+}$
73. 下列离子中,变形性最大的是( )。
- (A)  $\text{O}^{2-}$             (B)  $\text{S}^{2-}$             (C)  $\text{F}^{-}$             (D)  $\text{Cl}^{-}$
74. 下列离子中,变形性最大的是( )。
- (A)  $\text{CO}_3^{2-}$             (B)  $\text{SO}_4^{2-}$             (C)  $\text{ClO}_4^{-}$             (D)  $\text{MnO}_4^{-}$
75.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  尖晶石型晶体中, $\text{O}^{2-}$  离子以立方面心堆积, $\text{Li}^{+}$  离子占有正四面体空隙,其空隙占有率为( )。
- (A) 100%            (B) 50%            (C) 25%            (D) 12.5%
76. 与  $a$  轴垂直的面的米勒指数是( )。
- (A) 1,1,0            (B) 1,0,0            (C) 0,1,0            (D) 0,0,1
77. 在  $\text{NaCl}$  晶体中,与每个  $\text{Na}^{+}$  离子保持最短距离的  $\text{Na}^{+}$  离子数为( )。
- (A) 2            (B) 6            (C) 8            (D) 12
78. 自然界中,存在布拉维晶格的种类数为( )。
- (A) 7            (B) 17            (C) 32            (D) 14
79. 下面堆积方式中,不可能形成密堆积结构的是( )。
- (A) ABCABC...    (B) ABAC...        (C) ABAB...        (D) ABBA...
80. 下列晶体中,可能具有层状晶体的是( )。
- (A)  $\text{CaF}_2$             (B)  $\text{Na}_2\text{O}$             (C)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$     (D)  $\text{FeCl}_3$
81. 若已知物质有两种或两种以上晶体,这种现象叫做( )。
- (A) 同晶现象    (B) 多晶现象        (C) 同构现象        (D) 异构现象
82. 用于描述铝硅酸盐晶体结构的规则或原理有( )。
- (A) 鲍林规则                                    (B) 法扬斯理论  
(C) 马涛契规则                                (D) 有效原子序规则
83. 下列物种的几何构型,不能用 VSEPR 理论推测的是( )。
- (A)  $\text{I}_3^{+}$             (B)  $\text{I}_3^{-}$             (C)  $\text{I}_5^{-}$             (D)  $\text{ICl}_4^{-}$



84. 化合物 NSF、SNF 和 NFS 的稳定性顺序为(假设它们都存在)( )。
- (A) NFS>SNF>NSF (B) NSF>NFS>SNF  
(C) SNF>NSF>NFS (D) NSF>SNF>NFS
85. 下列物质中,离子型最弱的盐是( )。
- (A) LiF (B) NaF (C) KF (D) CsF
86. 下列反应中,焓变可代表 KCl 晶格能的是( )。
- (A)  $K^+(g) + Cl^-(g) \rightleftharpoons KCl(s)$  (B)  $K(g) + Cl(g) \rightleftharpoons KCl(s)$   
(C)  $K(s) + Cl(s) \rightleftharpoons KCl(s)$  (D)  $K(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightleftharpoons KCl(s)$
87.  $Li_2S$  属于反萤石结构, $S^{2-}$  离子的配位数是( )。
- (A) 4 (B) 6 (C) 8 (D) 12
88. 氨基碳酸根离子( $H_2NCO_2^-$ )的离域  $\pi$  键为( )。
- (A)  $\Pi_3^4$  (B)  $\Pi_4^6$  (C)  $\Pi_4^5$  (D)  $\Pi_4^4$
89. 在立方面心晶胞中,A 原子占有顶点,B 原子占有面心,X 原子占有 A、B 原子围成的所有四面体空隙,该化合物的化学式为( )。
- (A) ABX (B)  $AB_2X_4$  (C)  $AB_3X_4$  (D)  $AB_3X_8$
90. 液态  $IF_5$  是电的良导体,在该液体中存在的阳离子的几何构型是( )。
- (A) 三角双锥 (B) 四方锥 (C) 平面四方 (D) 变形四面体

## 二、填空题

- 在  $NSF_3$  的路易斯结构中,有 \_\_\_\_\_ 个  $\sigma$  键, \_\_\_\_\_ 个  $\pi$  键,S 原子上的形式电荷为 \_\_\_\_\_。分子中共有 \_\_\_\_\_ 对孤对电子。
- $SCN^-$  合理的共振结构式是 \_\_\_\_\_,估计 S、C、N 原子上形式电荷分别为 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_,S—C 之间和 C—N 之间的键级分别为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。
- 把量子力学的成就应用到最简单的  $H_2$  分子的科学家是 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。提出杂化理论,后来又提出共振论的化学家是 \_\_\_\_\_。价层电子对互斥理论最先是由 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 提出的。分子轨道方法,即 MO 法是由 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 提出的。用杂化理论和分子轨道理论来研究共轭分子的方法称为 \_\_\_\_\_ 方法。
- 按路易斯结构式, $SOCl_2$  中有 \_\_\_\_\_ 个  $\sigma$  键,有 \_\_\_\_\_ 个  $\pi$  键,有 \_\_\_\_\_ 对孤对电子。按 VB 法和杂化轨道理论, $SOCl_2$  分子的几何构型是 \_\_\_\_\_,S 原子采用 \_\_\_\_\_ 杂化;S 原子和 O 原子间除了有一个  $\sigma$  配键外,

还应有\_\_\_\_\_性质(类型)的  $\pi$  键,该键的电子由\_\_\_\_\_原子单方提供。若将 Cl 原子换成 F 原子,则 S—O 键的键能将变\_\_\_\_\_ (大、小),由此可以判定  $\text{SOCl}_2 + \text{HF} \longrightarrow \text{SOF}_2 + \text{HCl}$  反应的方向将向\_\_\_\_\_进行。由于 O、S 原子上有孤对电子,所以  $\text{SOCl}_2$  表现为\_\_\_\_\_碱,又由于 S 原子具有\_\_\_\_\_,它又是\_\_\_\_\_酸。

5. 写出符合下列条件的相应的分子或离子的化学式:

(1) 氧原子用  $sp^3$  杂化轨道形成两个  $\sigma$  键\_\_\_\_\_

(2) 氧原子形成 1 个  $\pi$  键\_\_\_\_\_

氧原子形成 1 个三电子  $\pi$  键\_\_\_\_\_

氧原子形成 2 个三电子  $\pi$  键\_\_\_\_\_

(3) 硼原子用  $sp^2$  杂化轨道形成 3 个  $\sigma$  键\_\_\_\_\_

硼原子用  $sp^3$  杂化轨道形成 4 个  $\sigma$  键\_\_\_\_\_

(4) 氮原子形成 2 个  $\pi$  键\_\_\_\_\_

氮原子形成 4 个  $\sigma$  键\_\_\_\_\_

6. 能量相近的  $p_y$  和  $d_{xy}$  原子轨道,线性组合成 1 个\_\_\_\_\_和 1 个\_\_\_\_\_分子轨道。(令  $x$  方向的键轴方向)

7. 原子轨道相互重叠形成化学键的原则是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

8.  $\text{CO}_3^{2-}$  除了 C 与 3 个 O 之间形成 3 个  $\sigma$  键外,还应存在\_\_\_\_\_键,这种键具有离域性,说明此键存在的证据是\_\_\_\_\_。

9. 在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  结构中, $\text{O}^{2-}$  离子作 hcp 堆积, $\text{Al}^{3+}$  占有  $\text{O}^{2-}$  围成的\_\_\_\_\_空隙中,空隙占有率为\_\_\_\_\_。(已知  $r_{\text{Al}^{3+}} = 68 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{O}^{2-}} = 126 \text{ pm}$ )

10. 举出含有  $3c-2e$  键的化合物的实例\_\_\_\_\_。

11. 填表。

分子或离子	$\text{NO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{TeCl}_4$	$\text{IF}_5$
中心原子杂化形式					
中心原子孤电子对数					
分子中 $\sigma$ 键数					
分子中 $\Pi$ (大 $\pi$ ) 键数					
分子几何构型					

12. 下列各对分子间,存在的相互作用力分别为:

(1)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  和  $\text{CH}_3\text{Cl}$  之间存在\_\_\_\_\_;

(2)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  和  $\text{CCl}_4$  之间存在\_\_\_\_\_;

- (3)  $N_2$  和  $N_2$  之间存在\_\_\_\_\_；
- (4)  $H_2O$  和  $C_2H_5OH$  之间存在\_\_\_\_\_。
13. 在  $COCl_2$  ( $\angle ClOCl \approx 120^\circ$ ,  $\angle OCCl \approx 120^\circ$ ) 中, 中心原子的杂化轨道的类型是\_\_\_\_\_. 该分子中  $\sigma$  键有\_\_\_\_\_个,  $\pi$  键有\_\_\_\_\_个。在  $PCl_3$  ( $\angle ClPCl = 101^\circ$ ) 中, 中心原子的杂化轨道是\_\_\_\_\_, 该分子中  $\sigma$  键有\_\_\_\_\_个。
14. 判断下列分子或离子中的中心原子杂化轨道类型:
- (1)  $PCl_4^+$  \_\_\_\_\_ (2)  $XeF_2$  \_\_\_\_\_ (3)  $SO_2$  \_\_\_\_\_
- (4)  $SCl_2$  \_\_\_\_\_
15. 根据路易斯酸碱理论,  $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $BBr_3$  应属\_\_\_\_\_, 它们由强到弱的顺序为\_\_\_\_\_。
16.  $OF_2$  分子的中心原子是采用\_\_\_\_\_杂化轨道成键的, 该分子的空间构型为\_\_\_\_\_。
17. 用 VSEPR 理论指出下列分子或离子的空间几何构型:
- $AsF_5$  \_\_\_\_\_  $PO_4^{3-}$  \_\_\_\_\_  $PbCl_2$  \_\_\_\_\_
- $AlF_6^{3-}$  \_\_\_\_\_  $PCl_3$  \_\_\_\_\_
18. 氢键一般具有\_\_\_\_\_性和\_\_\_\_\_性, 分子间存在氢键时, 物质的熔沸点\_\_\_\_\_, 而具有分子内氢键的物质的熔沸点往往是\_\_\_\_\_。
19. 按从大到小的顺序排列以下各组物质:
- (1) 按离子极化大小排列  $MnCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $CaCl_2$  \_\_\_\_\_
- (2) 按键的极性大小排列  $NaCl$ 、 $HCl$ 、 $Cl_2$ 、 $HI$  \_\_\_\_\_
20. 1996 年诺贝尔化学奖授予美国赖斯大学罗伯特·柯尔等教授, 以表彰他们在  $C_{60}$  方面做出的杰出贡献。  $C_{60}$  中, 60 个碳原子构成近似于球形的\_\_\_\_\_面体, 所以  $C_{60}$  又称为足球烯, 它是由\_\_\_\_\_个五元环面和\_\_\_\_\_个六元环面组成。根据杂化轨道理论, C 原子的杂化方式应介于\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_之间, 每个 C 原子与周围的 3 个 C 原子形成\_\_\_\_\_键, 其键角总和\_\_\_\_\_  $360^\circ$  (指大于, 小于或等于), 剩余的轨道和电子组成\_\_\_\_\_键。
21. 原子晶体的晶格点的微粒之间的力是\_\_\_\_\_, 这类晶体一般熔点\_\_\_\_\_, 例如\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_两种晶体就是原子晶体。
22. 在  $NaCl$  的晶胞中,  $Na^+$  的个数是\_\_\_\_\_,  $Cl^-$  的个数是\_\_\_\_\_, 其中  $Na^+$  和  $Cl^-$  的配位数都是\_\_\_\_\_。
23.  $BBr_3$  的熔点为  $-46^\circ C$ , 属\_\_\_\_\_晶体, 晶格结点上排列的粒子是\_\_\_\_\_, 微粒之间的作用力为\_\_\_\_\_。  $KF$  的熔点为  $880^\circ C$ , 属\_\_\_\_\_晶体,

- 晶格点上排列的粒子是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_,微粒之间的作用力为\_\_\_\_\_。  
Si 的熔点为  $1423\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 属\_\_\_\_\_晶体, 晶格结点上排列的粒子是\_\_\_\_\_, 微粒之间的作用力为\_\_\_\_\_。
24. 金属 Ni 的原子量为 58.7, 属面心立方密堆积结构, 晶胞参数  $a=352\text{ pm}$ , 金属 Ni 的原子配位数为\_\_\_\_\_, 晶胞中原子数为\_\_\_\_\_, 金属 Ni 原子半径为\_\_\_\_\_, 晶胞的密度等于\_\_\_\_\_  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。
25. 物种  $\text{S}_3\text{N}_3^-$  ( $\begin{array}{c} \text{S}-\text{N}-\text{S}-\text{N}-\text{S}-\text{N} \\ | \quad | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \end{array}$ , 六元环) 的共振结构式数目为\_\_\_\_\_, 该物种中, S—N 键级等于\_\_\_\_\_, 其 S—N 键长\_\_\_\_\_ (相等或不相等), S 原子的平均形式电荷为\_\_\_\_\_, N 原子的平均形式电荷为\_\_\_\_\_。若每个 S 原子的实际电荷为 0.041, 那么每个 N 原子的实际电荷为\_\_\_\_\_。从氧化数的概念出发, 该物种中 S 元素的平均氧化数为\_\_\_\_\_, N 元素的平均氧化数为\_\_\_\_\_。
26. 将  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Dy}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OH})_3$  的碱性从强到弱的顺序排成一排\_\_\_\_\_。
27. 七大晶系的名称为\_\_\_\_\_。
28.  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  半径之比大概的范围\_\_\_\_\_, 在立方 ZnS 中  $\text{S}^{2-}$  的配位数为\_\_\_\_\_, 在六方 ZnS 中  $\text{S}^{2-}$  的配位数又为\_\_\_\_\_。
29. 写出六方 ZnS 中离子的分数坐标  
A \_\_\_\_\_;  
B \_\_\_\_\_。
30. 某一离子晶体经 X 射线分析鉴定属于立方晶系, 晶胞参数  $a=400\text{ pm}$ 。在晶胞中顶点位置为  $\text{Mg}^{2+}$  占据, 体心为  $\text{K}^+$  占据, 所有棱心位置为  $\text{F}^-$  占据。  
(1) 用分数坐标表达各离子在晶胞中的位置;  
(2) 写出晶体的化学组成\_\_\_\_\_;  
(3) 指出  $\text{Mg}^{2+}$  的氟配位数为\_\_\_\_\_,  $\text{K}^+$  的氟配位数为\_\_\_\_\_;  
(4) 各离子各属何种点阵结构\_\_\_\_\_。
31.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  表示自然界中的尖晶石矿, 它的基本构型是氧离子具有 ccp 的排列, 晶胞中含\_\_\_\_\_个氧离子, 氧离子之间所成八面体空穴的\_\_\_\_\_分之一被\_\_\_\_\_离子占据, 四面体空穴的\_\_\_\_\_分之一被\_\_\_\_\_离子占据。
32.  $\text{Ag}^+$  半径为  $126\text{ pm}$ ,  $\text{I}^-$  半径为  $216\text{ pm}$ , 按半径比规则, 它具有\_\_\_\_\_型结构, 阴、阳离子的相互配位数应为\_\_\_\_\_, 实际上它们配位数为\_\_\_\_\_, 这是由于\_\_\_\_\_造成的。



33. 具有 NaCl 型晶格的某一晶体,其密度为  $1.984 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,分子量为 74.56,该晶体的晶胞边长为\_\_\_\_\_。
34. 氯仿在苯中的溶解度明显比在 1,1,1-三氯乙烷中的大,其可能的原因是\_\_\_\_\_;在乙醇溶液中,存在于分子之间作用力有\_\_\_\_\_。

### 三、问题与计算

- 最近的实验已经表明,  $\text{N}_2\text{H}_2$  能以三种异构形式存在,写出它们的价键结构式并预测它们的相对稳定性。
- 画出  $\text{CS}_2$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{POCl}_3$  的路易斯结构式,注明形式电荷。
- 画出  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  的路易斯结构式,注明形式电荷。
- 画出  $\text{N}_2\text{O}_3$  的路易斯结构式,注明形式电荷。
- 画出  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  的共振结构式。
- 某化合物含氮 42.4%、氧 48.5%、氢 9.1%,每摩尔该物质的质量为 33 g,试写出该化合物的分子式并画出其路易斯结构式。
- $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_2^-$  键角大小顺序如何?为什么?
- $\text{BF}_3$  和  $\text{NF}_3$  的几何构型有何差异?说明理由。
- $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$  的生成热为  $133 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  键能为  $463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,试求  $\text{O}-\text{O}$  键的键能。为什么不用  $\text{O}_2$  分子的离解能作为  $\text{O}-\text{O}$  键键能?
- 亚甲基亚硫酸( $\text{H}_2\text{CSO}$ )有多种共振结构式。画出所有稳定和次稳定共振结构式,并标出每个共振结构式中 C、S、O 原子的形式电荷,再估算 C—S 和 S—O 的键级。
- 说明下列对应物质的分子和离子的离解能值的变化规律性。

分子:	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$	$\text{CO}$
离解能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	434.7	940.5	493.2	154.7	1070.1
分子离子:	$\text{H}_2^+$	$\text{N}_2^+$	$\text{O}_2^+$	$\text{F}_2^+$	$\text{CO}^+$
离解能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	255.0	427.6	628.7	304.7	794~1000
- 由  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  每生成一摩尔  $\text{NH}_3$  放热 46 kJ,而每生成一摩尔  $\text{NH}_2-\text{NH}_2$  却吸热 96.1 kJ,又知  $\text{H}-\text{H}$  键能为  $434.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{N}\equiv\text{N}$  叁键的键能为  $940.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,试求:(1) $\text{N}-\text{H}$ 键的键能;(2) $\text{N}-\text{N}$ 单键的键能。
- $r_{\text{Ca}^{2+}}=97 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{S}^{2-}}=184 \text{ pm}$ ,按  $r_+/r_-$  之比值,  $\text{CdS}$  应属于何种离子型晶体?实际上  $\text{CdS}$  属于  $\text{ZnS}$  型晶体,如何解释?
- 为什么三甲基硅醇 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}]$ 的酸性比碳的类似化合物的酸性强?

15. 已知  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  的离解能分别为  $242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $950 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



试求：(1) N—O 键能值；(2) N—Cl 键能值；(3) N—Br 键能值。

16. 讨论  $\text{BF}_3$  和  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  几何构型的差别及其原因。
17.  $\text{S}_2\text{N}_2$  可聚合成链式  $(\text{SN})_x$ ，试解释其导电的原因。
18.  $\text{H}_2$  能为镧镍合金所吸收，这是由于  $\text{H}_2$  与合金表面的 Ni 相互作用，使  $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}$  变得容易，试用分子轨道理论解释之。
19. 实验证明  $\text{N}_2$  的离解能大于  $\text{N}_2^+$  的离解能，而  $\text{O}_2$  的离解能却小于  $\text{O}_2^+$  的离解能，试用分子轨道理论解释之。
20. 根据分子轨道理论，写出  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}^+$  的分子结构表达式，并比较  $\text{CO}$  与  $\text{CO}^+$  中键的强弱。
21. 在  $\text{KCl}$  晶体中，正、负离子的核间距为  $314 \text{ pm}$ ，试根据单电荷等电子离子半径的鲍林方法求  $\text{K}^+$  及  $\text{Cl}^-$  的离子半径。
22. 已知  $\text{K}(\text{s}) \longrightarrow \text{K}(\text{g}) \quad \Delta_1 H_m^\ominus = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\text{K}(\text{g}) \longrightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{e} \quad \Delta_2 H_m^\ominus = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{g}) \quad \Delta_3 H_m^\ominus = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Br}(\text{g}) \quad \Delta_4 H_m^\ominus = 192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\text{Br}(\text{g}) + \text{e} \longrightarrow \text{Br}^-(\text{g}) \quad \Delta_5 H_m^\ominus = -324.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f H_{m, \text{KBr}(\text{s})}^\ominus = -392.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算  $\text{KBr}(\text{s})$  的晶格能。

23. 已知
- |                                                                                              | $\Delta_r H_m^\ominus$                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e} \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$                       | $-348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $\text{F}(\text{g}) + \text{e} \longrightarrow \text{F}^-(\text{g})$                         | $-350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ | $+338 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $\text{CH}_3\text{F}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{F}(\text{g})$   | $+472 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

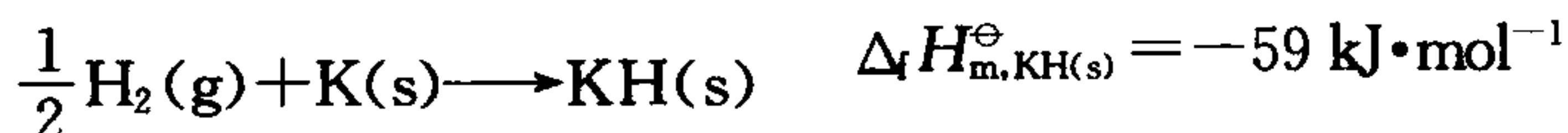
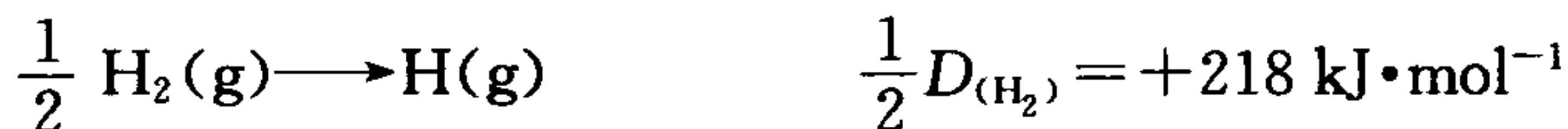
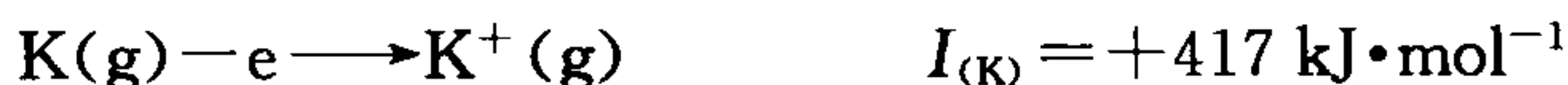
$$U(\text{NaF}) = 894 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U(\text{NaCl}) = 768 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 计算反应  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{NaF}(\text{s}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{F}(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

(2) 估计用  $\text{KF}$  代替  $\text{NaF}$  作氟化剂的效果如何？为什么？

24. 用下列数据计算氢原子的电子亲和势:

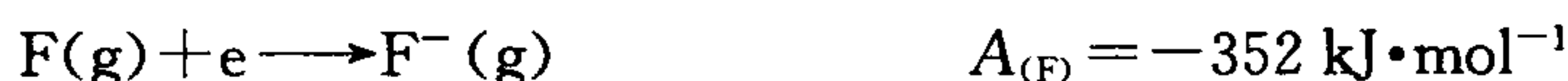


25. 用玻恩-朗德公式计算:

(1) CaF 的晶格能, 假设  $A=1.763$ ,  $n=8$ ,  $r_{\text{Ca-F}}=251\text{pm}$ 。

(2) 求 CaF 的  $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ ,

已知



(3) 计算歧化反应  $2\text{CaF} \longrightarrow \text{Ca} + \text{CaF}_2$  的焓变。

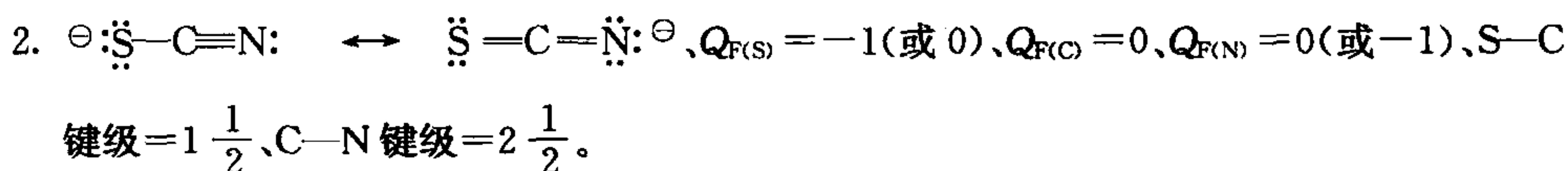
已知  $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m,CaF}_2}^{\ominus} = -1215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

26. MgO 的晶胞边长为 420pm, 试求 MgO 晶体密度。(MgO 为 NaCl 型晶体)

## 习题参考答案

- 一、1. (C); 2. (D); 3. (A); 4. (B); 5. (D); 6. (C); 7. (D); 8. (B); 9. (B);  
 10. (A); 11. (B); 12. (A); 13. (B); 14. (C); 15. (D); 16. (A); 17. (C); 18. (A);  
 19. (B); 20. (B); 21. (B); 22. (C); 23. (B); 24. (A); 25. (B); 26. (D); 27. (B);  
 28. (D); 29. (B); 30. (C); 31. (C); 32. (B); 33. (C); 34. (D); 35. (A); 36. (C);  
 37. (D); 38. (B); 39. (B); 40. (D); 41. (B); 42. (B); 43. (B); 44. (D); 45. (D);  
 46. (B); 47. (C); 48. (C); 49. (A); 50. (D); 51. (A); 52. (B); 53. (A); 54. (B);  
 55. (A); 56. (C); 57. (A); 58. (D); 59. (A); 60. (D); 61. (A); 62. (A); 63. (B);  
 64. (A); 65. (D); 66. (B); 67. (D); 68. (D); 69. (A); 70. (D); 71. (B); 72. (A);  
 73. (B); 74. (A); 75. (D); 76. (B); 77. (D); 78. (D); 79. (D); 80. (D); 81. (B);  
 82. (A); 83. (C); 84. (D); 85. (A); 86. (A); 87. (C); 88. (B); 89. (D); 90. (D)。

二、1. 4, 2, 0, 10。



3. 海特勒, 伦敦。 鲍林。 赛德维克, 鲍威尔。 密立根, 洪德。 HMO。

4. 3, 1, 9。 三角锥,  $sp^3$ ; p-d, O。 小; 左; 路易斯, 空的 3d 轨道, 路易斯。

5. (1)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (2)  $\text{O}_2^-$ ;  $\text{O}_2^+$ ;  $\text{O}_2$ ; (3)  $\text{BF}_3$ ;  $\text{BF}_4^-$ ; (4)  $\text{N}_2$ ;  $\text{NH}_4^+$ ;

6. 成键的  $\pi$  轨道, 反键的  $\pi^*$  轨道。

7. 形成化学键的原子轨道能量相近、原子轨道对称性一致、原子轨道必须最大重叠。

8.  $\Pi_4^6$ , 每个 C—O 键的键长介于单键与双键之间且相等。

9. 正八面体空隙,  $2/3$ 。

10.  $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$ ,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ 。

11.

分子或离子	$\text{NO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{TeCl}_4$	$\text{IF}_5$
中心原子杂化形式	$sp^2$	$sp^2$	$sp^3$	$sp^3d$	$sp^3d^2$
中心原子孤对电子对数	1	0	0	1	1
分子中 $\sigma$ 键数	2	3	4	4	5
分子中大 $\pi$ 键数	1	1	0	0	0
分子几何构型	弯曲形	平面三角形	四面体	变形四面体	四方锥

12. (1) 取向力、诱导力、色散力; (2) 诱导力、色散力; (3) 色散力;

(4) 取向力、诱导力、色散力、氢键。

13.  $sp^2$ 。 3, 1。  $sp^3$ , 3。

14. (1)  $sp^3$ ; (2)  $sp^3d$ ; (3)  $sp^2$ ; (4)  $sp^3$ 。

15. 路易斯酸,  $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ 。

16.  $sp^3$ , 弯曲形。

17. 三角双锥; 正四面体; 弯曲形; 正八面体; 三角锥。

18. 方向、饱和, 高, 低。

19. (1)  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  (2)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{Cl}_2$ 。

20. 32, 12, 20。  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $\sigma$ , 小于, 离域  $\pi$  键。

21. 共价键, 高, 金刚石、立方  $\text{SiC}$ 。

22. 4, 4, 6。

23. 分子,  $\text{BBr}_3$  分子, 范德瓦耳斯力。 离子,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ , 离子键。 原子, Si 原子, 共价键。

24. 12, 4, 124 pm 8.9。

25. 6,  $1\frac{1}{6}$ , 相等,  $+\frac{1}{3}$ ,  $-\frac{2}{3}$ 。 -0.374。 +2,  $-\frac{7}{3}$  (或  $+\frac{8}{3}$ , -3)。



26.  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Dy}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Er}(\text{OH})_3$

27. 三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、四方晶系、立方晶系、三方晶系、六方晶系。

28. 0.225~0.414, 4, 4。

29. A:  $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ ; B:  $(0, 0, \frac{3}{8})$ 、 $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8})$ 。

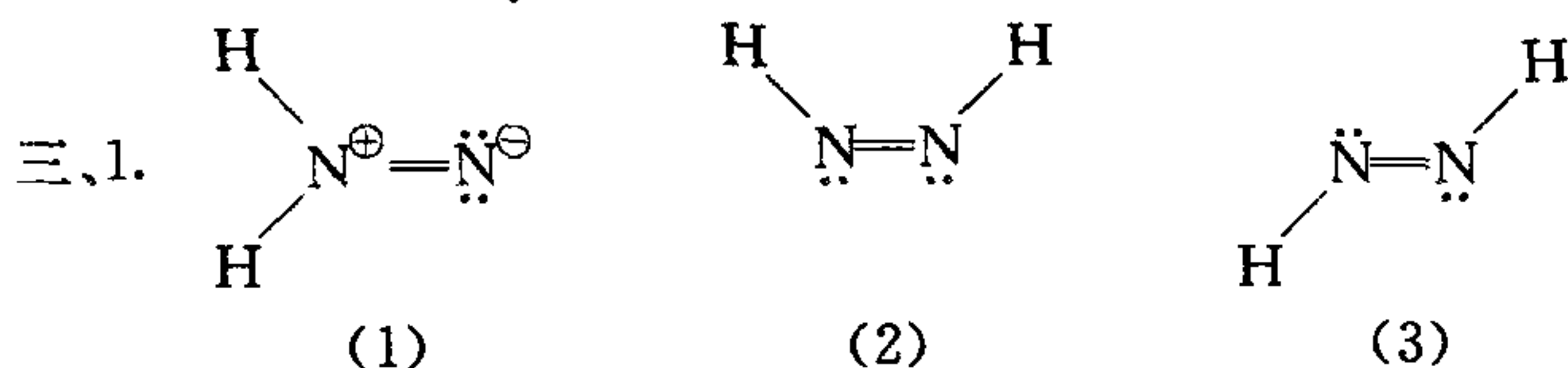
30. (1)  $\text{Mg}^{2+}$ :  $(0, 0, 0)$ ,  $\text{K}^+$ :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $\text{F}^-$ :  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(0, 0, \frac{1}{2})$ ;  
(2)  $\text{KMgF}_3$ ; (3) 6, 12; (4) 立方。

31. 32, 二,  $\text{Al}^{3+}$ , 八,  $\text{Mg}^{2+}$ 。

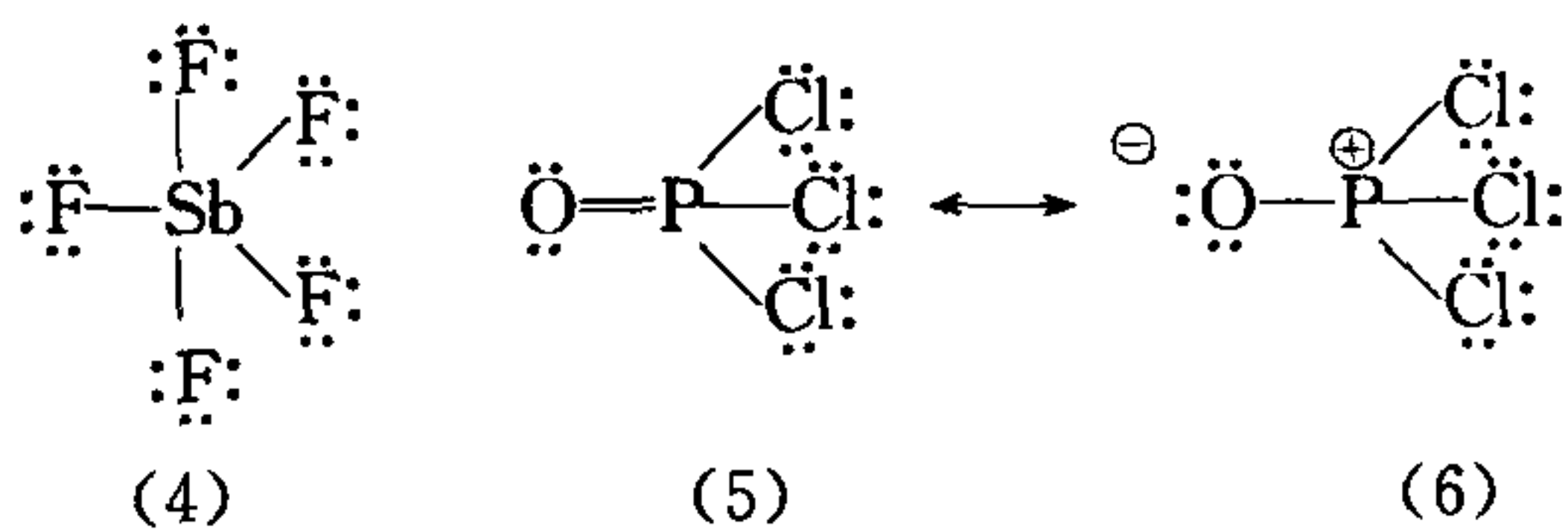
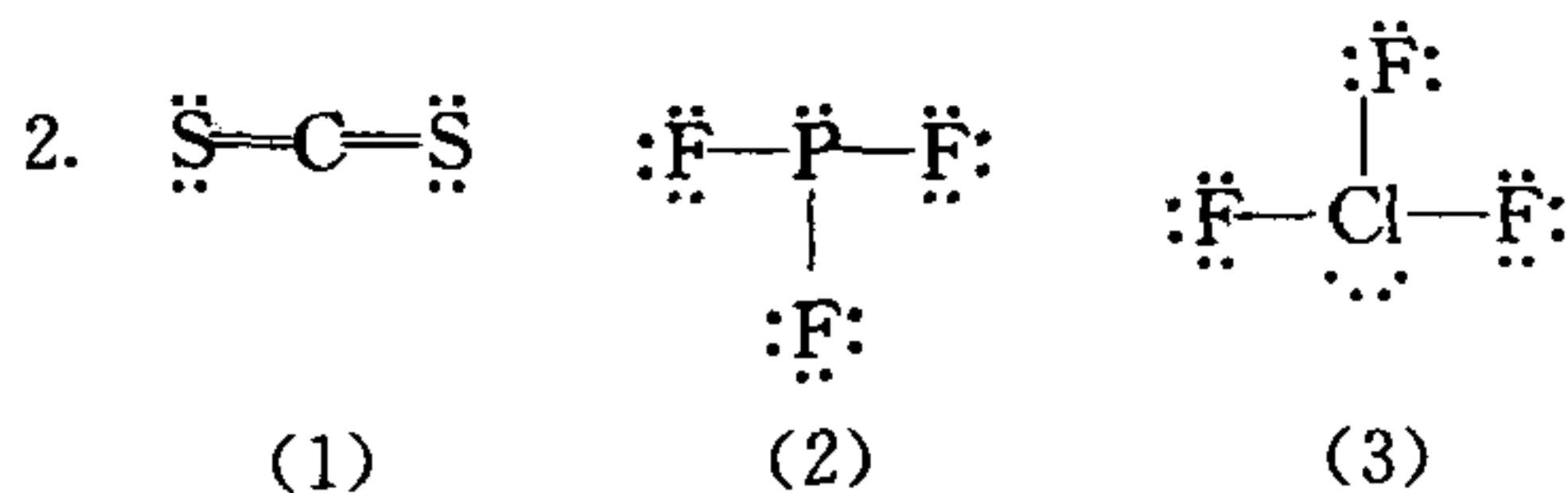
32. NaCl, 6:6, 4:4, 正、负离子相互极化, 导致  $\frac{r^+}{r^-} < 0.414$ 。

33. 629.5 pm。

34.  $\text{Cl}_3\text{CH} \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ , 形成氢键; 取向力、诱导力、色散力、氢键。

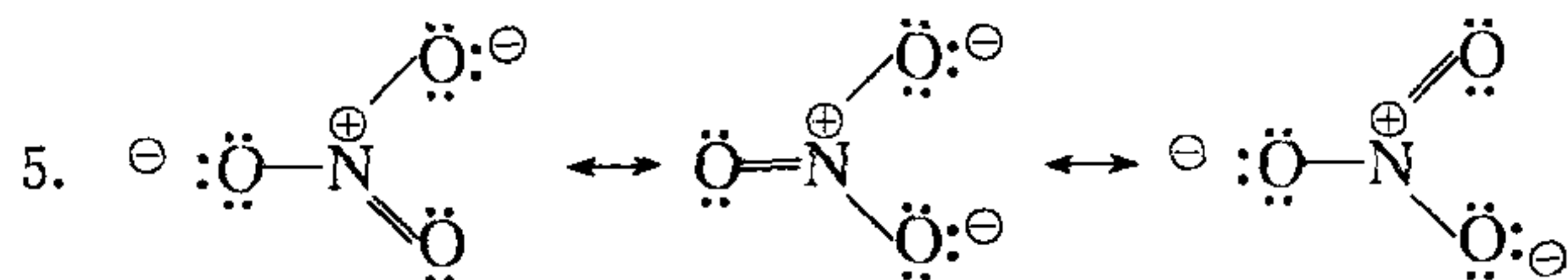
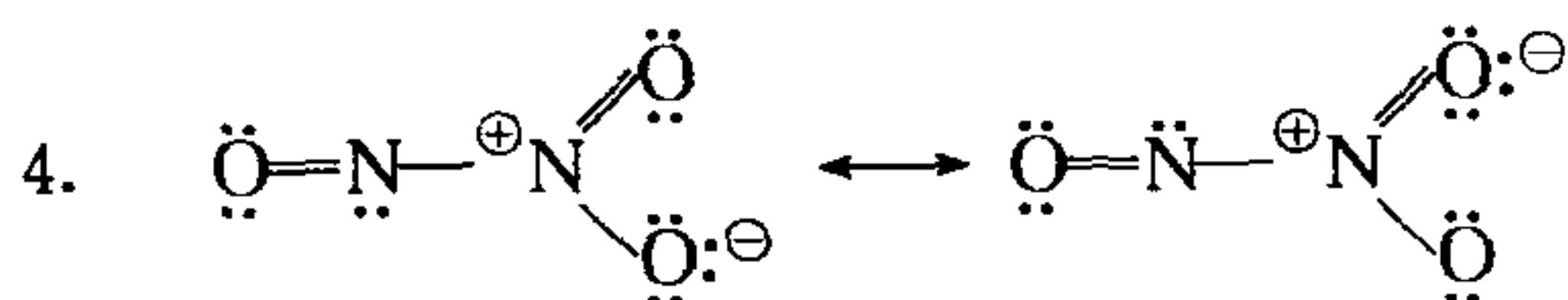


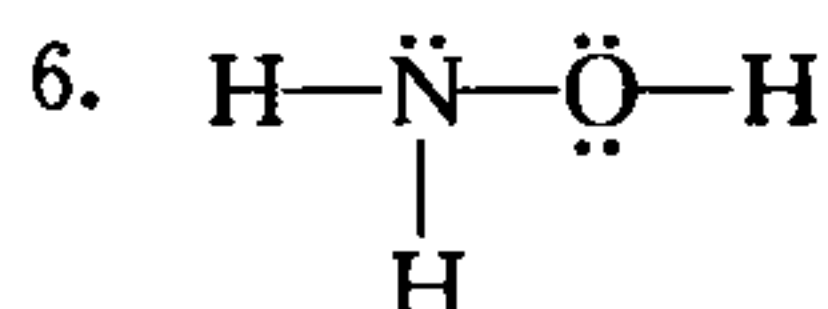
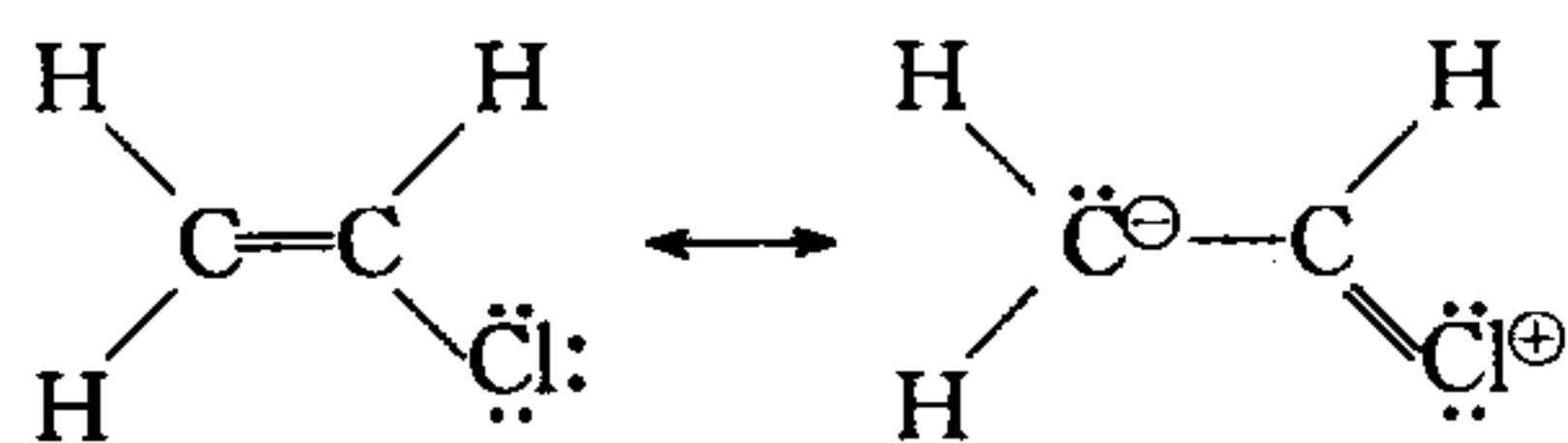
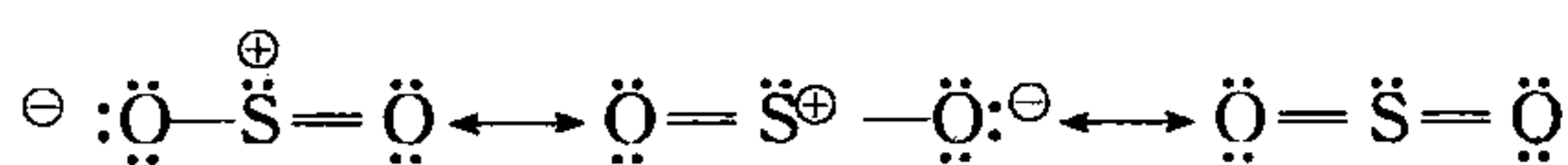
稳定性 (3) > (2) > (1)



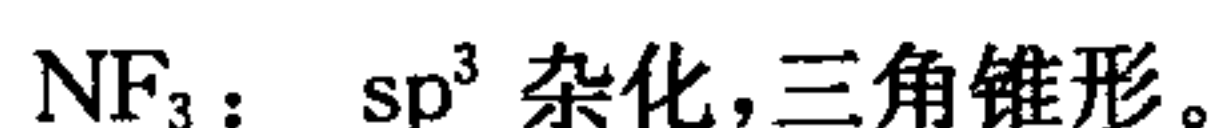
(1)、(2)、(3)、(4)、(5)中形式电荷都为零, (5)、(6)为  $\text{POCl}_3$  的共振结构式。

3.  $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{-}\ddot{\text{S}}\text{-}\ddot{\text{S}}\text{-}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$  形式电荷均为零

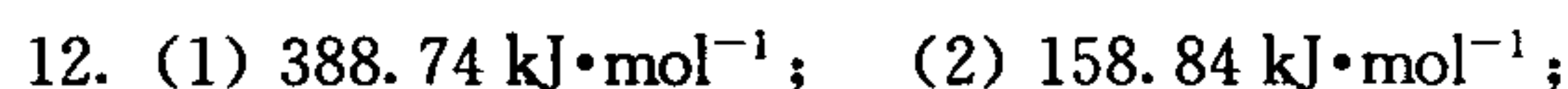
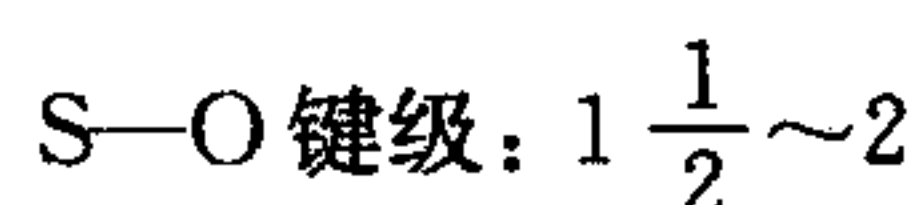
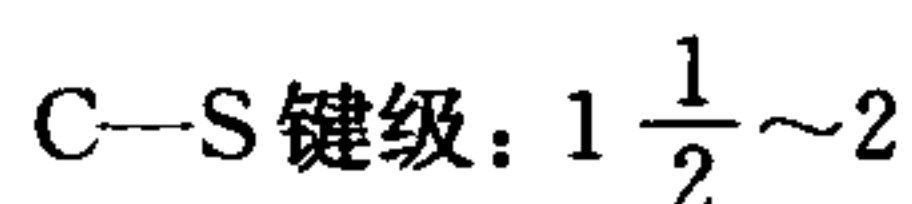
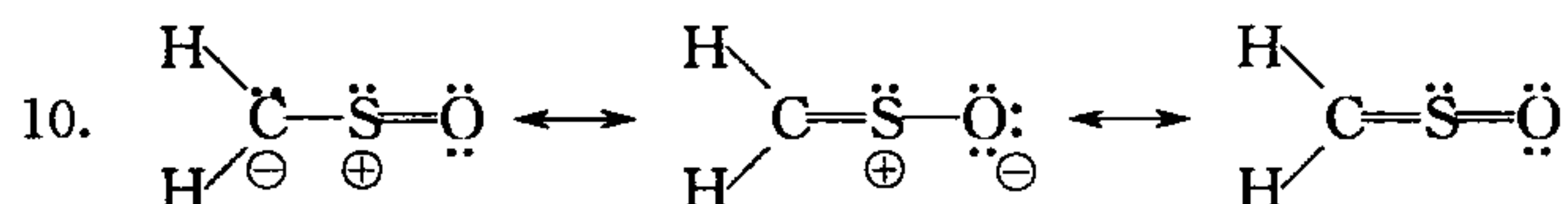




因为在这三种物种中,  $\text{NO}_2^+$  中 N 原子采取  $sp$  杂化,  $\therefore \angle \text{ONO} = 180^\circ$ ;  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}_2^-$  中 N 原子虽然都采取  $sp^2$  杂化, 但  $\text{NO}_2^-$  中 N 原子上有一对孤电子对, 而  $\text{NO}_2$  中 N 原子只有一个单电子, 它们对成键电子对的排斥力:  $\text{NO}_2^- > \text{NO}_2$ , 所以  $\text{NO}_2^-$  的键角小于  $\text{NO}_2$  的键角。

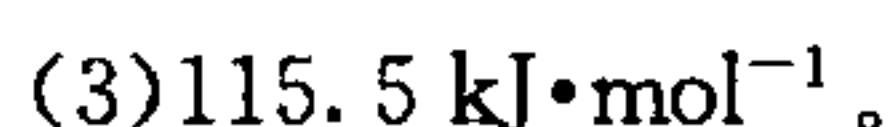
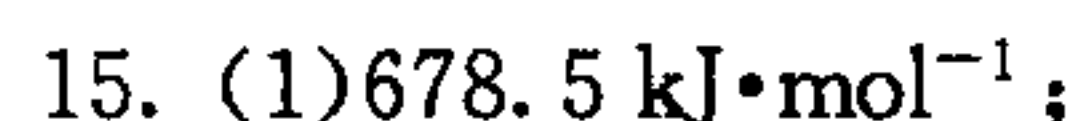


9. 提示: 键能与反应热关系可设计热循环得到, 键能与离解能差别在于键能具有平均的含义, 离解能是断开原子间化学键的实际能量。



13.  $r_+/r_- = 0.527 > 0.414$ , 理应 NaCl 型。由于  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  之间相互极化, 使  $r_+/r_- < 0.414$ , 所以 CdS 实际上属于 ZnS 型。

14. 由于 Si 原子有 3d 空轨道, OH 基团中 O 原子上的孤对电子对占有 Si 原子 3d 空轨道, 形成 d-p $\pi$  键, 增强了 Si—O 键, 削弱了 O—H 键, 有利于酸式电离, 所以三甲基硅醇的酸性比碳的类似化合物的酸性强。



16.  $\text{BF}_3$  属于平面三角型,  $\text{BF}_4^-$  属于正四面体。因为  $\text{BF}_3$  分子中 B 原子采取  $sp^2$  杂化, 而  $\text{BF}_4^-$  中 B 原子采取  $sp^3$  杂化。  $\text{NH}_3$  属于三角锥型,  $\text{NH}_4^+$  属于正四面体。虽然在两种结构中 N 原子都采取  $sp^3$  杂化, 但  $\text{NH}_3$  分子中, N 原子的杂化轨道上有一对孤对电子对。  $\text{H}_2\text{O}$  属于 V 型,  $\text{H}_3\text{O}^+$  属于三角锥型。虽然在两种结构中 O 原子都采取  $sp^3$  杂化, 但前

者的氧原子上有两对孤对电子对,后者的氧原子上只有一对孤对电子对。

17. 在 $(\text{SN})_x$ 中,S、N原子不参加杂化的 $\pi$ 轨道肩并肩形成大 $\pi$ 键,在外电压下, $\pi$ 电子在长链上定向移动而导电。
18. Ni的3d轨道上电子流入 $\text{H}_2$ 的 $\sigma_{1s}^*$ 轨道,减小了 $\text{H}_2$ 的键级和键能,所以 $\text{H}_2$ 在铜镍合金表面易离解。
19.  $\text{N}_2$ 的键级为3,而 $\text{N}_2^+$ 的键级为 $2\frac{1}{2}$ , $\text{O}_2$ 的键级为2,而 $\text{O}_2^+$ 的键级为 $2\frac{1}{2}$ ,所以 $D_{\text{N}_2} > D_{\text{N}_2^+}$ , $D_{\text{O}_2} < D_{\text{O}_2^+}$ 。
20.  $\text{CO}: (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^2$ ;  
 $\text{CO}^+: (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi)^4 (5\sigma)^1$ ;  
CO中的化学键强度大于 $\text{CO}^+$ 中的化学键强度,因为CO的键级为3, $\text{CO}^+$ 的键级为 $2\frac{1}{2}$ 。
21.  $r_{\text{K}^+} = 132.5 \text{ pm}$ ;  $r_{\text{Cl}^-} = 181.5 \text{ pm}$ 。
22.  $687.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
23. (1)  $-4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (2)  $-28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; KF更有效。
24.  $-35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
25. (1)  $853 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (2)  $\Delta_f H_{\text{m,CaF}}^\ominus = -364 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  
(3) 歧化焓变  $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = -487 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
26.  $3.60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

## 第 8 章 主族元素( I )

本章将讨论周期表中 IA、IIA、IIIA 及零族元素。IA 和 IIA 族在性质上某些相似性,合并在一起讨论。

### 8.1 碱金属及碱土金属

碱金属的价电子构型为  $ns^1$ ,碱土金属的最外层电子构型为  $ns^2$ 。它们属于 s 区元素。失去最外层  $ns$  上的 1~2 个电子后,次外层正好达到 8 个电子(Li 和 Be 为 2 电子构型)。由于八电子构型对核电荷有较大的屏蔽作用,故碱金属仅呈 +1 氧化态,碱土金属则呈 +2 氧化态。这两族元素的性质变化都非常有规律,但 Li 和 Be 有些反常。这主要是因为 Li 和 Be 具有较小的原子半径和相对较高的电离能,故形成共价的趋势较显著。锂的化学行为与碱土金属中的镁更为相似。而 Be 的化学行为则与 IIIA 族的铝更为相似(它们属于元素周期表中的对角线元素)。

这两族成员与氧气化合,除生成正常氧化物  $M_2^{(I)}O$  及  $M^{(II)}O$  外,还可形成过氧化物及超氧化物,甚至臭氧化物。

除  $Be(OH)_2$  外,碱金属及碱土金属的氢氧化物,都是强碱或中强碱。但其溶解度有较大差别。

碱金属几乎所有的盐类都是易溶于水的,不溶者一般属于它们与个别较大阴离子所形成的盐。如难溶的锂盐有  $LiF^*$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $Li_3PO_4 \cdot 5H_2O$  及  $LiKFeIO_6$ 。难溶的钠盐有  $Na[Sb(OH)_6]$  和  $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$ 。钾、铷、铯等的难溶盐有  $M_3[Co(NO_2)_6]$ 、 $MB(C_6H_5)_4$ 、 $MClO_4$  和  $M_2PtCl_6$  等。碱土金属的硝酸盐、氯化物(氟化物除外)、氯酸盐、高氯酸盐和醋酸盐可溶于水,但碳酸盐、硫酸盐( $BeSO_4$ 、 $MgSO_4$  易溶)、草酸盐、铬酸盐( $MgCrO_4$  可溶)、磷酸盐均难溶于水。这是碱土金属区别于碱金属的特点之一。但其溶解度相差较大。如  $BaSO_4$  及  $BaCrO_4$  是溶解度最小的, $CaCrO_4$  在醋酸溶液中可溶。Ca、Sr、Ba 的硫酸盐在浓  $H_2SO_4$  中有显著的溶解性,碳酸盐、铬酸盐、磷酸盐及草酸盐均溶于强酸。上述性质在离子的分离和鉴定中有重要的应用。

---

\* 由于  $Li^+$  的半径特别小。



## 8.2 硼族元素

硼族元素最外电子层构型为  $ns^2 np^1$ , 其最高氧化态为 +3。在  $ns$  轨道中的两个电子可被激发, 形成  $ns^1$ 、 $np_x^1$ 、 $np_y^1$  和  $np_z^0$  的排布, 显而易见, 4 个价轨道仅有 3 个价电子, 所以该族化合物常被称为“缺电子化合物”。而全空的  $np_z^0$  轨道, 尚可接受一对电子, 故它们又可称为路易斯酸。若无合适的外来电子, 则化合物本身相互提供电子, 而生成聚合型的分子, 这时其配位数达 4~6, 如  $Al_2Cl_6$  为二聚分子。

B、Al、Ga、In、Tl 均可生成  $M_2O_3$  型的氧化物 (Tl 以  $Tl_2O$  稳定)。B 和 Al 均为亲氧元素, 在自然界主要以氧化物或含氧酸盐的形式存在。Ga、In、Tl 属稀散元素, 常与其他氧化物或硫化物矿伴生。 $B_2O_3$  和  $Al_2O_3$  均具有很高的摩尔生成热。所以金属铝是一个很好的金属还原剂, 可以从其他金属氧化物中夺取氧。



B 亦可发生类似的反应。但  $Al_2O_3$  比  $B_2O_3$  有更大的摩尔生成热, 故 Al 可将  $B_2O_3$  还原为粗硼。 $B_2O_3$  溶于水生成硼酸,  $H_3BO_3$  是一元弱酸。

氢化物 Al 可以生成阴离子  $AlH_4^-$  盐的氢化物。B 与氢可形成一系列稳定的氢化物。硼氢化合物是典型的共价化合物, 由于它是“缺电子”化合物, 与碳氢化合物相比, 在结构与性质方面有较大的差别。硼氢化合物是以正三角形的面构成笼形及笼状结构。除简单的几种硼烷外, 其他高级硼烷及硼的化合物, 均具有笼形结构及骨架。目前已知的硼烷有二十余种, 最简单的为乙硼烷, 它也是合成高级硼烷的重要物质源。

硼烷按组成可分为两大类。第一类为中性硼氢化合物, 可用通式  $(BH)_p H_4$  (巢式硼烷) 和  $(BH)_p H_6$  (网式硼烷) 表示, 这两种硼烷均为开式化合物。一般来说硼烷的稳定性随摩尔质量的增加而增大。然而  $(BH)_p H_4$  系列的硼烷要比  $(BH)_p H_6$  系列中摩尔质量相近的硼烷更稳定。第二类为闭式阴离子, 常以  $(BH)_p^-$  表示。这类物种具有以 B 原子多面体为基础的结构。其  $p$  的数值为 6~12。但  $BH_4^-$  和  $B_3H_8^-$  两种阴离子不适用上述表示式, 它们为非多面体硼烷阴离子。

硼烷不能由硼与氢直接化合来制得, 只能通过间接的方法合成。高级硼烷可采用  $B_2H_6$  热解的方法合成。

低级硼烷在通常状况下为气态, 高级硼烷为液态或固态。低级硼烷在空气中易自燃且易水解。硼烷有很高的燃烧热。

硼烷的结构比较复杂, 从成键的情况来看, 除了形成通常的二中心二电子 (2c-2e) 键外, 还存在着其他类型的多中心键。

### 8.3 稀有气体

周期表的最后一纵列,称为零族元素或稀有气体。稀有气体具有很独特的原子结构,其最外电子层的原子轨道恰好被电子填满。除 He 为二电子结构外,其余皆为八电子构型( $ns^2np^6$ )。这种结构决定了稀有气体具有特有的物理性质及化学性质。同时也为上世纪初八隅体化学键理论的建立提供了根据。

稀有气体均以单原子分子存在,根据分子的热容计算亦可得到证实。在恒压条件下,对于单原子分子气体,其恒压热容  $c_p$  值为  $\frac{5}{2}R$ ,这个数值与实验测得的稀有气体恒压热容  $c_p = 20.785 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  非常吻合。稀有气体原子的电子亲和能接近于零。与其他元素比较,则有很高的电离能。所以在 1962 年以前,人们认为稀有气体原子在一般条件下,不能形成以电子的转移或共用为形式的化学键。

1962 年 6 月在加拿大工作的英国青年化学家巴特列托,合成了第一个稀有气体化合物  $\text{Xe-PtF}_6$ ,而引起了世界轰动。到目前为止,合成的稀有气体化合物数以百计。其中以 Xe 的化合物种类最多,研究也最广泛深入。Kr 和 Rn 也合成了一些氟化物及配位氟化物。但对原子序数较小的 He、Ne、Ar 来说,仅在理论上推测了它们生成化合物的可能性。1995 年,  $\text{HArF}$  的成功合成,为合成 Ne 甚至 He 的类似化合物带来了希望,但 He、Ne 真正的化合物目前尚未制得。

图 8.1 和图 8.2 是 Xe 的氧化物、含氧酸和氟化物的主要化

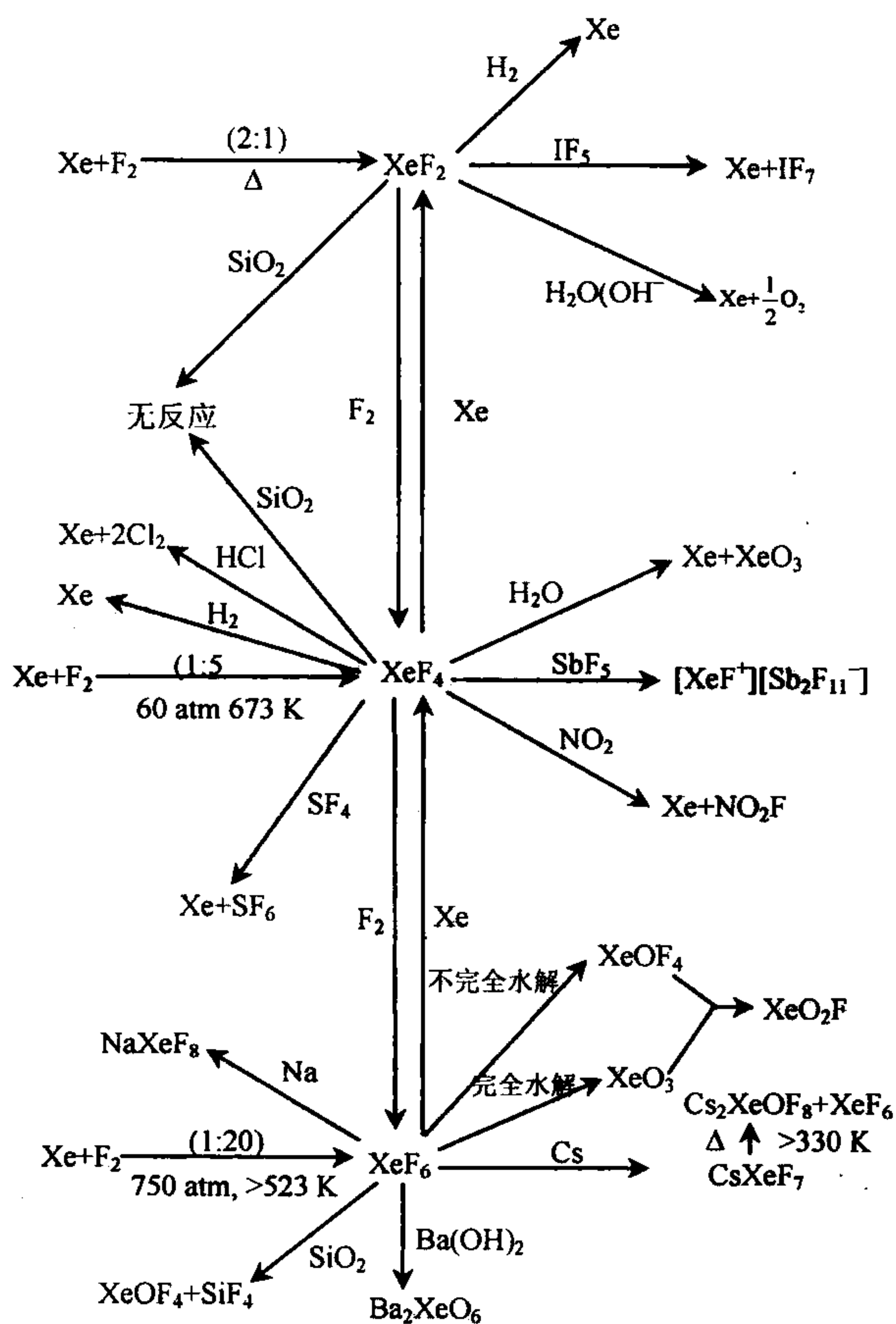


图 8.1 Xe 的氟化物的主要化学反应

学反应。稀有气体化合物的结构目前还未完全解决,不同的理论解释还存在一些矛盾。但常用的理论及方法,如杂化轨道理论、VSEPR 理论及分子轨道理论,从不同的角度仍可解决一些问题。

## 例 题

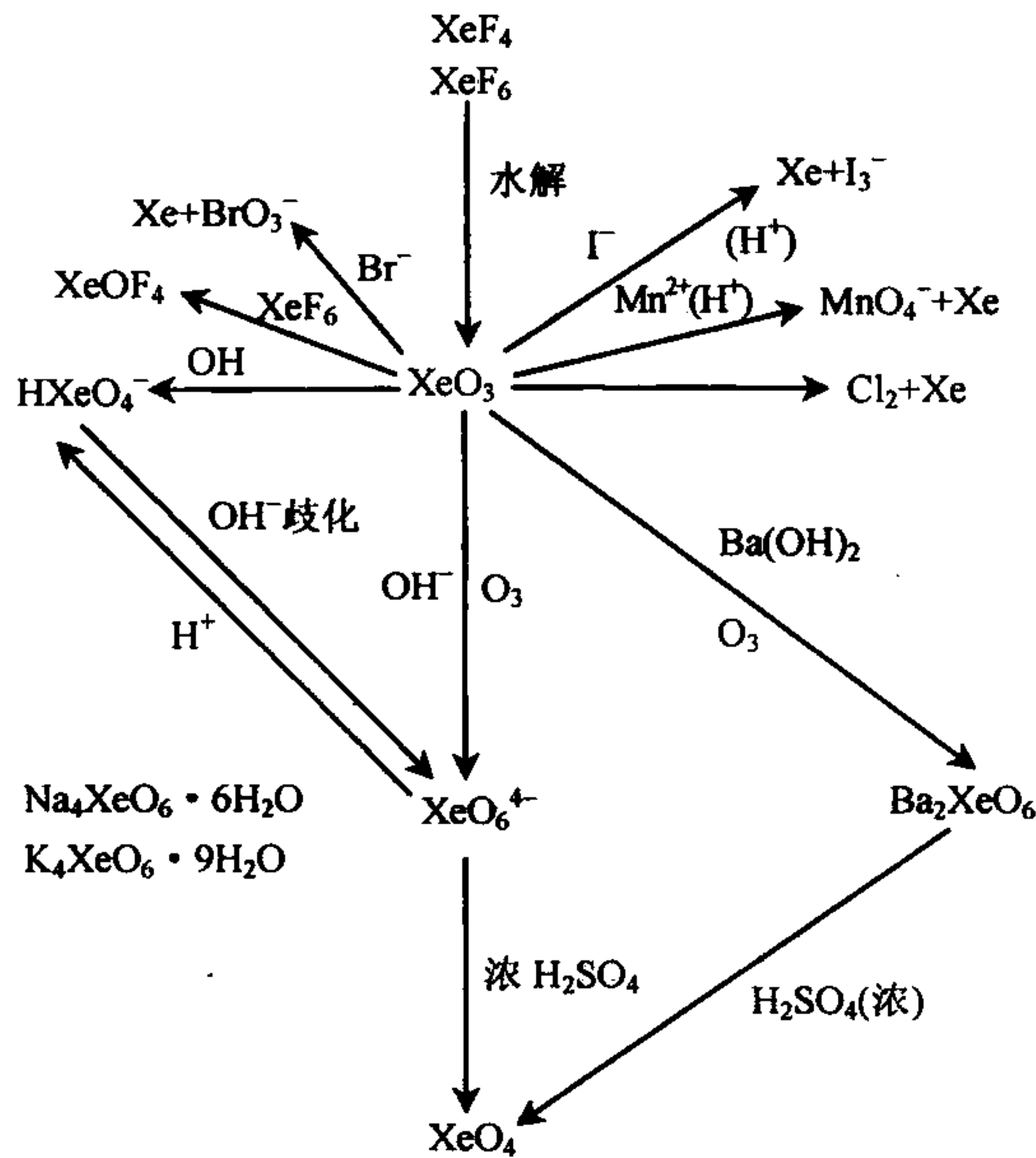


图 8.2 Xe 的氧化物及含氧酸盐的主要化学反应

**【例 1】**碱金属与碱土金属和氧气反应,各生成何种氧化物?

**解答** 它们在空气中燃烧, Li、Be、Mg 均生成正常氧化物,但 Li 还有极微量的  $\text{Li}_2\text{O}_2$  生成。Na、K、Rb、Cs 及 Ca、Sr、Ba 都生成过氧化物,其中 Ca、Sr、Ba 需在高温下与氧气流作用。在一定条件下,Na、K、Rb、Cs 及 Ca、Sr、Ba 还可生成  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_2$  及  $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_2)_2$  型的超氧化物。但 Ca、Sr、Ba 形成的超氧化物纯度较低,稳定性依次降低。臭氧化物的形成仅限于 Na、K、Rb、Cs,其化学式为  $\text{MO}_3$ 。

**【例 2】**硼族元素中,Ga、In、Tl 为何易形成 +1 氧化态的化合物。

**解答** 随着原子序数的增加, $ns^2$  电子对趋于稳定,故 Ga、In、Tl 的 +1 氧化态逐渐变得重要。Tl 的 +1, +3 氧化态几乎同样重要,而且  $\text{Tl}^+ - \text{Tl}^{3+}$  的氧化-还原体系支配着 Tl 的化学性质。+1 氧化态状态存在的另一个原因,与其说由于 s 电子对具有非常高的电离能,倒不如说因为键强度从上到下依次减弱。如 Ga、In、Tl 的第二、三电离能的总和分别为  $4942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $4526 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $4849 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从数据来看 In 比 Ga 小,Tl 居中间。然而,它们的平均化学键能从 Ga 到 Tl 却有规律地减小。如 Ga、In、Tl 的三氯化物的平均键能为:Ga, 242; In, 206; Tl, 153 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。这就比较容易理解低氧化态稳定性增加的原因。另外 Tl 以 +3 氧化态存在,虽然多生成两个 Tl—Cl 键,但其释放的能量,还不足以补偿两个 6s 电子所需的激发能。

**【例 3】**为什么说  $\text{H}_3\text{BO}_3$  是一元弱酸? Al、Ga、In、Tl 的酸、碱性如何?

**解答**  $\text{H}_3\text{BO}_3$  为一元弱酸,其  $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$ ,它的弱酸性是由于  $\text{OH}^-$  离子中



的氧原子的孤电子对投入到 B 原子的 p 空轨道, 这点与其他酸的电离不同。如下式所示



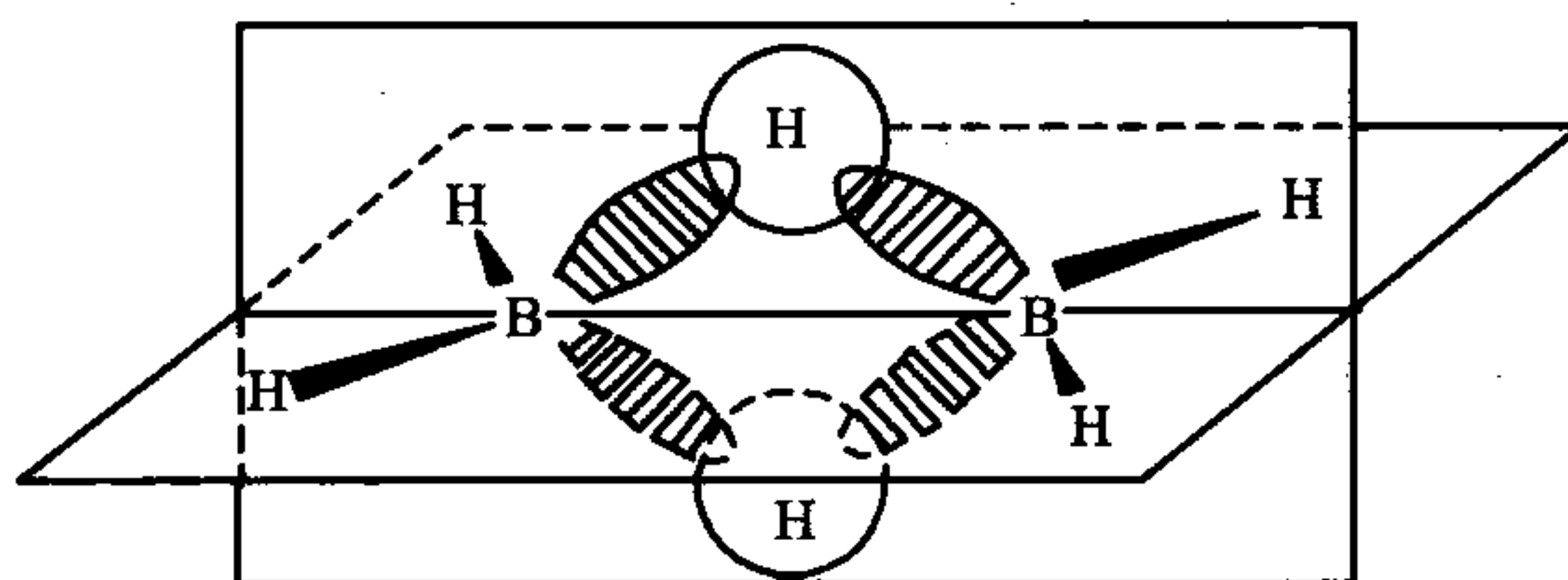
铝酸的电离常数为  $2 \times 10^{-11}$ , 是比  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  ( $K_a = 1.4 \times 10^{-7}$ ) 更弱的酸,  $\text{In}(\text{OH})_3$  仅能溶于强的浓碱中生成铟酸盐, 而  $\text{TlOH}$  则是强碱, 其强度和  $\text{NaOH}$  差不多。

**【例 4】** 铊(I)的化合物和银(I)的某些相应化合物有何相似之处? 说明原因。

**解答** 元素在化合物中所表现的性质与它的电荷-半径比及电子层结构密切相关。特别是在共价化合物中, 其电子层结构与极化能力和变形性相联系。 $\text{Tl}(\text{I})$  的电子构型( $18+2e$ )和  $\text{Ag}(\text{I})$  的电子构型( $18e$ )相类似, 因此在  $\text{Tl}(\text{I})$  形成共价键为主的化合物中, 与  $\text{Ag}(\text{I})$  相似。如  $\text{TlCl}$  像  $\text{AgCl}$  一样, 为白色絮状沉淀, 且暴露于日光下易分解变色;  $\text{TlCl}$ 、 $\text{TlBr}$ 、 $\text{TlI}$  同  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$  一样, 溶解度均很小; 也能生成难溶的  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Tl}_2\text{S}$ 。而在形成以离子键为主的化合物中,  $\text{Tl}^+$  与  $\text{K}^+$  和  $\text{Rb}^+$  相似, 如  $\text{Tl}^+$  可取代矾中的  $\text{K}^+$  或  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{TlOH}$  和苛性碱一样, 是强碱, 易吸收水和二氧化碳。

**【例 5】** 试讨论  $\text{B}_2\text{H}_6$  和  $\text{B}_5\text{H}_9$  的成键情况, 并总结硼烷中的成键方式。

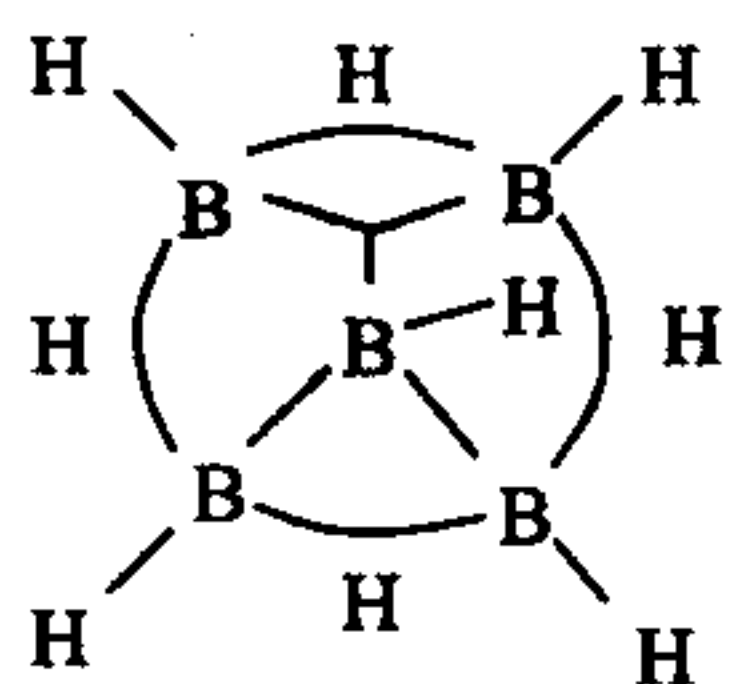
**解答** 在  $\text{B}_2\text{H}_6$  结构中, 硼原子采用  $sp^3$  杂化, 每个硼原子形成两个正常的  $2c-2e$  硼氢键, 每个硼原子还剩余两个杂化轨道及一个价电子, 于是两个  $\text{BH}_2$  单元通过形成两个  $3c-2e$  硼氢桥键将它们彼此连接起来。由于采用  $sp^3$  杂化, 为此两个氢桥键与四个  $\text{B}-\text{H}$  键所构成的平面互相垂直, 使每个硼原子的四个杂化轨道全部成键。



对于较低级硼烷, 用定域键理论可说明硼烷的成键及结构。但随着硼原子数目的增多, 定域键的处理方法明显存在缺点。在戊硼烷( $\text{B}_5\text{H}_9$ )中。按照价键理论, 硼原子采用  $sp^3$  杂化, 每个硼原子除形成一个正常的  $2c-2e$   $\text{B}-\text{H}$  键外, 它们还有三个杂化轨道及两个价电子。根据研究, 五个硼原子构成一四方锥, 而四个氢原子则排列在四方锥锥底的四个棱边中间形成氢桥键。这样每个硼原子形式上与五个原子同时成键, 但实际上硼原子是采用  $sp^3$  杂化方式成键, 形式与实际情况的不相

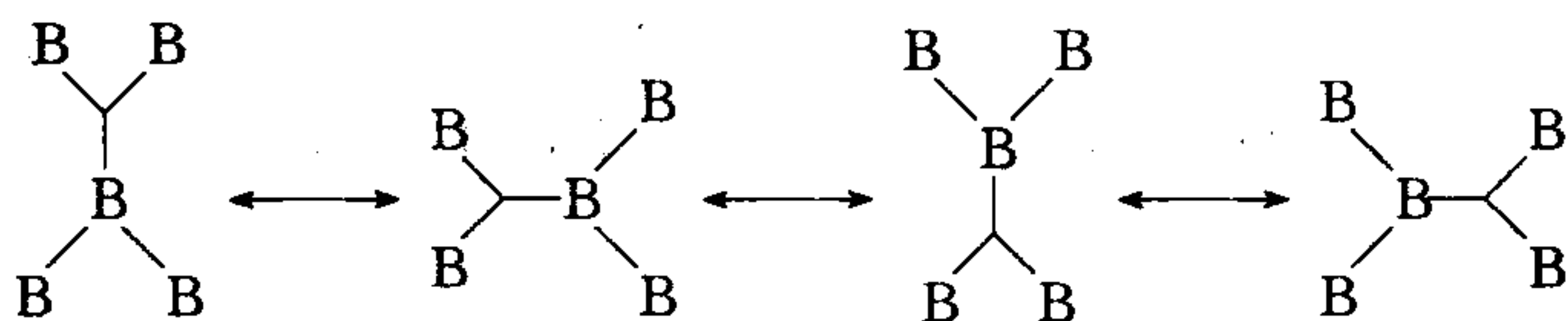


符,可采用拓扑变换的方式来解决,就是说,把五个硼原子平摊在一个平面上,即可看出硼原子以  $sp^3$  杂化成键的情况。这种变换完全是迎合价键理论的要求。与  $B_5H_9$  的实际结构相差甚大。其一,从表面来看闭合式  $3c-2e$  硼硼键与  $2c-2e$  硼硼




键均动用了两个电子,可想而知,两个电子分配在三个硼原子间与分配在两个硼原子间的成键效果显然是不同的。其二,既然存在着不同的成键效果,必然还存在其他的成键方式,假如对五个硼原子进行标记,则戊硼烷(9)应有四种不同的结构。这显然是不合适的,唯一的可能似乎是接近四种结构中的某一个又并非其中的任一个。

在此,尽管我们采用了多中心键的概念,仍不能对硼烷的结构进行清晰说明,由此也反映出价键理论存在一定的缺点,即把电子限定在两个原子或某几个原子之间的做法是不妥当的。最好的办法是采用分子轨道法,即电子的非定域性,才能做出恰当的解释。




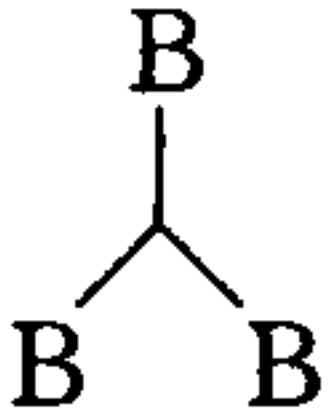
从对  $B_2H_6$  和  $B_5H_9$  结构的讨论,可归纳出硼烷中的五种成键方式,即:

①端稍  $2c-2e$  硼氢键  $B-H$

②  $3c-2e$  氢桥键 

③  $2c-2e$  硼—硼键  $B-B$

④开放式  $3c-2e$  硼桥键 

⑤闭合式  $3c-2e$  硼硼键 

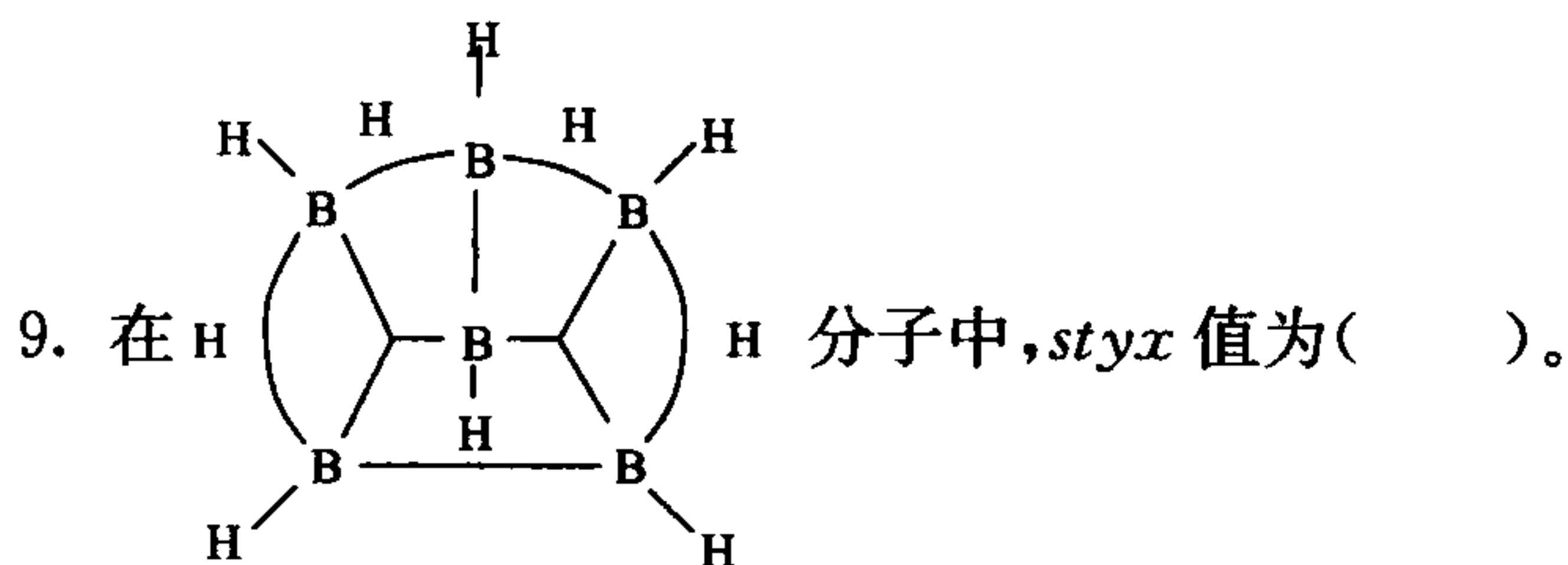
## 习 题

### 一、选择题

1. 在碱金属元素中,熔、沸点范围相差最大的元素是( )。

- (A) Li                      (B) Na                      (C) K                      (D) Rb

2. 在下述氢化物中,稳定性最大的是( )。
- (A) RbH (B) KH (C) NaH (D) LiH
3. 下述碳酸盐,溶解度最小的是( )。
- (A) NaHCO<sub>3</sub> (B) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (C) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (D) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
4. 已知  $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{(l)}\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH(aq)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{(g)}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = -185.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  
 $\text{NaH(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = -132.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则  
 NaH 的生成热  $\Delta_f H_{m,\text{NaOH}}^\ominus$  为( )。
- (A)  $-317.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (B)  $+317.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 (C)  $-53.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (D)  $+53.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
5. 铍在自然界存在的最主要矿物是绿柱石,它的化学组成是( )。
- (A)  $2\text{BeO}\cdot\text{SiO}_2$  (B)  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_6$   
 (C)  $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (D)  $\text{Mn}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{S}_2$
6. 重晶石的化学组成是( )。
- (A) SrSO<sub>4</sub> (B) SrCO<sub>3</sub> (C) BaSO<sub>4</sub> (D) CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O
7. 下述氟化物溶解度由小变大规律正确的是( )。
- (A)  $\text{MgF}_2 < \text{CaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{BaF}_2$  (B)  $\text{BaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{CaF}_2 < \text{MgF}_2$   
 (C)  $\text{CaF}_2 < \text{MgF}_2 < \text{BaF}_2 < \text{SrF}_2$  (D)  $\text{CaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{BaF}_2 > \text{SrF}_2$
8. 下列各物种中,碱性最强的是( )。
- (A) BH<sub>4</sub><sup>-</sup> (B) AlH<sub>4</sub><sup>-</sup> (C) CH<sub>4</sub> (D) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>



- (A) (4210) (B) (4216) (C) (4300) (D) (4220)
10. 下述金属中,熔沸点相差最大的元素是( )。
- (A) Li (B) Al (C) Ga (D) In
11. 下列铝的卤化物中,在气相中以单分子存在的是( )。
- (A) AlF<sub>3</sub> (B) AlCl<sub>3</sub> (C) AlBr<sub>3</sub> (D) AlI<sub>3</sub>
12. 晶体状态下,Al<sup>3+</sup> 的配位数为( )。
- (A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6

13. 下列氟化物中,属于非离子型的化合物是( )。
- (A)  $\text{BF}_3$       (B)  $\text{AlF}_3$       (C)  $\text{GaF}_3$       (D)  $\text{InF}_3$
14. 在铊的卤化物中,溶解度最大的是( )。
- (A)  $\text{TlF}$       (B)  $\text{TlCl}$       (C)  $\text{TlBr}$       (D)  $\text{TlI}$
15. 下列化学物中,沸点最高的是( )。
- (A)  $\text{H}_2\text{S}$       (B) (氙) $\text{T}_2\text{O}$       (C) (氙) $\text{D}_2\text{O}$       (D)  $\text{H}_2\text{O}$
16. 下列硼烷在室温呈气态的是( )。
- (A)  $\text{B}_4\text{H}_{10}$       (B)  $\text{B}_5\text{H}_9$       (C)  $\text{B}_5\text{H}_{11}$       (D)  $\text{B}_6\text{H}_{10}$
17. 下列有关硼酸的叙述中,正确的是( )。
- (A) 硼酸是三元路易斯酸  
 (B) 硼酸在冷水中溶解度小,在热水中因部分氢键断裂而溶解度增大  
 (C) 硼酸与多元醇发生酯化反应,产物的酸性减弱  
 (D) 在硼酸中 B 原子采取  $\text{sp}^2$  和  $\text{sp}^3$  杂化
18. 下述氢氧化物中,不能存在的是( )。
- (A)  $\text{Al}(\text{OH})_3$       (B)  $\text{Ga}(\text{OH})_3$       (C)  $\text{In}(\text{OH})_3$       (D)  $\text{Tl}(\text{OH})_3$
19. 按照路易斯酸碱理论,硼酸应为( )。
- (A) 一元酸      (B) 二元酸      (C) 三元酸      (D) 路易斯碱
20. 将  $\text{BrO}_3^-$  离子氧化成  $\text{BrO}_4^-$  应选用的氧化剂为( )。
- (A)  $\text{BrF}_5$       (B)  $\text{Cl}_2$       (C)  $\text{XeF}_2$       (D)  $\text{ClF}_3$
21. 空气中含量最高(以体积百分数计)的稀有气体是( )。
- (A) Ne      (B) Ar      (C) Kr      (D) Xe
22. 下述稀有气体激发能( $ns^2 np^6 \rightarrow ns^2 np^5 (n+1)s^1$ )最大的是( )。
- (A) Ne      (B) Ar      (C) Kr      (D) Xe
23. 下述稀有气体中,蒸发热( $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ )最高的是( )。
- (A) Ne      (B) Ar      (C) Kr      (D) Xe
24. 下述氙酸盐中,热稳定性最大的盐是( )。
- (A)  $\text{RbXeF}_7$       (B)  $\text{K}_2\text{XeF}_8$       (C)  $\text{Na}_2\text{XeF}_8$       (D)  $\text{Cs}_2\text{XeF}_8$
25. 下述硼酸盐中,稳定性最大的是( )。
- (A)  $\text{NaBCl}_4$       (B)  $\text{KBCl}_4$       (C)  $\text{RbBCl}_4$       (D)  $\text{CsBCl}_4$

## 二、填空题

1. 在熔融或蒸发  $\text{NaOH}$  溶液时,应使用\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_或\_\_\_\_\_制的容器。其中以\_\_\_\_\_制的容器为最好,它对  $\text{NaOH}$  有\_\_\_\_\_能力。

2. 由于锂的离子半径特别小,故许多锂盐是难溶的,其中典型的有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_等。
3. 将  $\text{LiNO}_3$  加热至 773 K 以上时,其分解产物是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
4. 碱金属元素与氧反应,可生成\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
5. 与碱金属离子性质相似的离子有\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
6. 把碱金属离子通过阳离子交换树脂,它们被吸附的顺序为\_\_\_\_\_。
7. 在碱金属氧化物中,最重要且最常用的氧化剂是\_\_\_\_\_。
8. 在碱金属的蒸气中,大约含有 1% 的双原子分子,这些分子的离解能由大到小的变化顺序为\_\_\_\_\_。
9. 在碱土金属氟化物中,可与碱金属氟化物形成配合物的是\_\_\_\_\_,其配合物的组成是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
10. 在碱土金属硫酸盐中,分解温度最低的是\_\_\_\_\_。
11. 在铍和镁的化合物中, $\text{Be}^{2+}$  离子的配位数通常为\_\_\_\_\_,而  $\text{Mg}^{2+}$  离子的配位数为\_\_\_\_\_。
12. 硼在自然界主要以\_\_\_\_\_形式存在。以这种形式存在的原因是\_\_\_\_\_,所以\_\_\_\_\_有很大的稳定性。
13. 硼族元素 +3 氧化态的共价化合物常被称为\_\_\_\_\_化合物,它们有很强的\_\_\_\_\_的能力。这种能力表现在\_\_\_\_\_以及同\_\_\_\_\_形成稳定的\_\_\_\_\_等方面。
14. 硼的氢化物亦称做硼烷,大多数硼烷可分属两大系列:其一是\_\_\_\_\_,其二是\_\_\_\_\_;前者属于\_\_\_\_\_,后者则是\_\_\_\_\_。
15. 在硼烷的制备及性质研究方面,德国化学家\_\_\_\_\_做出了很大的贡献。他亲自制得了六种硼烷,这些硼烷是\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_。除此之外,他还在发展\_\_\_\_\_方面,也有显著的成就。
16. 在乙硼烷中,两个硼原子各采取\_\_\_\_\_与两个氢原子形成\_\_\_\_\_键,每个硼原子尚有\_\_\_\_\_分别与两个氢原子形成\_\_\_\_\_键。在乙硼烷的结构中\_\_\_\_\_与\_\_\_\_\_所构成的平面\_\_\_\_\_。
17. 在硼烷的结构中,常采用\_\_\_\_\_成键模式来描述成键情况,它们分别是\_\_\_\_\_。
18. 在气相或非极性溶剂中,三氯化铝是以\_\_\_\_\_的形式存在,在这种构型的分子中,由于铝原子有\_\_\_\_\_,而氯原子有\_\_\_\_\_,因而在\_\_\_\_\_形成了\_\_\_\_\_键的配位化合物。
19. 一价铯化合物的许多性质,不仅与\_\_\_\_\_相似,而且还和\_\_\_\_\_及



\_\_\_\_\_化合物相似。但一价铯离子不与  $\text{NH}_3$  加合生成氨配离子,又有别于\_\_\_\_\_化合物。

20. 稀有气体可以液化,是由于\_\_\_\_\_。最容易液化的稀有气体是\_\_\_\_\_。
21. 稀有气体的第一个化合物\_\_\_\_\_是由\_\_\_\_\_于\_\_\_\_\_年制得的。

### 三、问题及计算

1. 为什么金属锂和钠可通过熔盐电解而获得,而钾、铷、铯则不宜用电解法制备? 钾、铷、铯通常的制备方法是什么? 该法能否制备纯金属?
2. 锂的电极电势比碱金属中其他元素都高(与铯相同),为什么它与水反应不如其他碱金属元素剧烈?
3. 通过具体事实说明,锂在碱金属中与同族元素性质相差较大,而与碱土金属中的镁颇为相似。引起这种性质差异的原因何在?
4. 如何制备氢化锂? 在碱金属元素的氢化物中,为什么锂的氢化物最易形成且稳定性最大? 若金属锂中含微量金属钾,应如何纯制金属锂?
5. 为什么氟化锂几乎不溶于水,而氯化锂不仅溶于水,且溶于丙酮、乙醇等溶剂?
6. 为什么锂盐一般都是水合的,而其他碱金属离子的盐通常都是无水的?
7. 金属钠溶于液氨形成蓝色的溶液,并可导电,试说明这一现象产生的原因。若在紫外光的照射下或微量三氯化铁的作用下,形成何种产物? 将此产物与碳一起红热又得何产物?
8.  $\text{LiOH}$  与  $\text{LiNO}_3$  的热分解产物是什么? 与碱金属其他元素的相应化合物有何不同。
9. 在碱金属的卤化物中,其熔点总的变化趋势应是从锂到铯依次降低。在钠、钾、铷、铯的卤化物中,基本符合这一规律,但锂的各种卤化物熔点偏低许多。试解释卤化锂偏低的原因。
10. 简要说明从锂辉石中提取金属锂的步骤。
11. 有 1 g  $\text{NaF}$  和  $\text{LiF}$  的混合物与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  一起加热,得 2 g 硫酸盐,求混合物中  $\text{NaF}$  和  $\text{LiF}$  的含量。
12. 已知 0.43 g 的某碱金属与  $\text{H}_2\text{O}$  作用,在标准状况下放出  $123.2 \text{ cm}^3$  的气体。又知 1.56 g 该金属能与 1.415 g 氯气相互作用,问此金属的名称是什么?
13. 一小块重量为 0.56 g 的苛性钠放在烧杯中,溶解后转入容量瓶,用水稀释至  $1 \text{ dm}^3$ 。取此溶液  $50 \text{ cm}^3$ ,用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  一元酸溶液滴定,共用去  $48 \text{ cm}^3$ 。计算苛性钠的百分纯度。

14.  $25 \text{ cm}^3$ 、 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液,作用于  $0.3 \text{ g}$  含有  $37\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$  和  $42\% \text{ NaOH}$  混合物后,多余的酸还需要多少  $\text{cm}^3$ 、 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaOH 溶液来中和?
15. 今有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  混合物,取其  $1.500 \text{ g}$  配成  $100 \text{ cm}^3$  溶液,吸取其中  $25 \text{ cm}^3$ ,用  $0.2021 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液滴定,用去 HCl  $22.45 \text{ cm}^3$ 。另取  $25 \text{ cm}^3$  加入  $30 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ (使  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ )和足量  $\text{BaCl}_2$  溶液(使  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$ )之后,多余的 NaOH 用  $9.98 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$  除去(已知  $30 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$  溶液与  $30.30 \text{ cm}^3$ 、 $0.2021 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液相当)。试计算此混合物中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  的百分含量。
16. Li 的有机金属化合物  $\text{Li}(\text{CH}_3)$ ,经测定在固态以四聚体存在,试画出该化合物的结构。
17. 钾、铷、铯的碘化物与过量碘作用,均可生成  $\text{MI}_3$  型的多碘化物,为何锂和钠不生成同类型的多碘化物?
18. 在  $1070 \text{ K}$  时,于氢气流中加热  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  得何产物? 并简述反应得以进行的原因。
19. 碱土金属元素的气化热,电离能较碱金属元素均高出许多,为什么碱土金属的电极电势与碱金属相近?
20. 为什么  $\text{BeCl}_2$  在气相是直线型分子,而在凝聚态则为四配位? 试画出凝聚态的分子构型并解释之。
21. 碱土金属的氢氧化物在性质上有何不同?
22. Be 的电极电势相当小,为什么它在酸中溶解缓慢,更不与浓硝酸作用,但在碱溶液中却具有较快的反应速率?
23. 白云石的化学组成是什么? 如何从白云石提取金属镁?
24. 铍和铝在性质上有何相似性?
25. 将  $\text{Be}(\text{OH})_2$  与羧酸回流,生成化学式为  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCR})_6$  的配合物,试画出它的结构。
26. 如何从金属镁和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  制备无水  $\text{MgCl}_2$ ?
27. 在碱土金属可溶性盐溶液中,加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  生成何种化合物? 在上述悬浊液中通入适量的  $\text{CO}_2$ ,又发生什么现象?
28. 已知在酸性介质中  $\varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^\ominus = -2.89 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^\ominus = -2.92 \text{ V}$ ,说明 Ba 的还原能力大于 Ca;但在碱性介质中,  $\varphi_{\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Ca}}^\ominus = -3.03 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Ba}}^\ominus = -2.97 \text{ V}$ ,即 Ca 的还原能力大于 Ba,试解释上述现象。

29. 以重晶石为原料,制备下列单质及化合物: Ba、BaS、BaO、BaO<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、BaCO<sub>3</sub>、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 及 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O。
30. 将 5 g 石灰石矿样溶解于酸中,在标准状况下放出 140 cm<sup>3</sup> 气体,此石灰石含 CaCO<sub>3</sub> 的百分率是多少?
31. 用酸溶解 0.950 g 的菱镁矿样,加入 NH<sub>4</sub>Cl 和 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,使镁以磷酸铵镁形式沉淀,然后灼烧沉淀物使之分解,得 1.200 g 焦磷酸镁,试计算矿样中镁的含量(已知:原子量 Mg=24.31, P=30.97, O=16)。
32. 用鲍林估算 Na<sup>+</sup> 和 F<sup>-</sup> 半径的方法,计算 Mg<sup>2+</sup> 和 O<sup>2-</sup> 的半径,已知 MgO(具有 NaCl 结构)的单位晶胞边长为 420 pm。
33. 应用 Mg<sup>2+</sup> 和 F<sup>-</sup> 的半径,试确定在 MgF<sub>2</sub> 可能采取的结构中, Mg<sup>2+</sup> 的配位数是 4、6 还是 8。
34. 硼为什么不能生成单纯 B<sup>3+</sup> 阳离子物种?
35. 硼的最外电子构型为 2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>,其第一、第二和第三电离能分别为 800.6 kJ·mol<sup>-1</sup>、2427 kJ·mol<sup>-1</sup>、3660 kJ·mol<sup>-1</sup>,为何 B 与 Cl<sub>2</sub> 反应,总是生成 BCl<sub>3</sub>?
36. 在硼与卤素所形成的化学键中, B—F, B—Cl 和 B—Br 的键长估计值分别为 ~152 pm, ~187 pm 和 ~199 pm,但实际观测值却为 130 pm, 175 pm 和 187 pm,说明 B—X 键比预期的单键缩短。试解释这种情况。
37. 在硼的卤化物中,为什么它易和胺类,膦类、醚类生成 1:1 的配合物?
38. 硼酸是几元酸? 其结构如何? 为什么硼酸在热水中的溶解度比冷水中大。
39. 硼酸盐与硅酸盐在结构上有许多相似之处,试画出无水 K<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>、CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和水合硼酸盐多聚阴离子 KB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 的结构,并指出硼原子的杂化轨道类型。
40. 写出 BCl<sub>3</sub> 的水解方程式,并说明它与 NCl<sub>3</sub> 的水解有何不同。
41. BCl<sub>3</sub> 蒸气通过 Hg 电极在低压下放电,得到 B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 的低价化合物,在室温下,它是一无色的液体。试画出它在固态及气态时的结构。
42. 在镓的氯化物中,将金属镓与三氯化镓一起加热至 450 K,得化学式为 GaCl<sub>2</sub> 的氯化物。根据磁性的测量,该化合物为逆磁性,且熔融的 GaCl<sub>2</sub> 亦可导电,依据以上实验事实,试推断这一化合物的组成。
43. 为何铊易形成 +1 氧化态的化合物? 试评述 Tl<sup>+</sup> 与碱金属离子及 Ag<sup>+</sup> 离子在性质上的异同。
44. 实验室如何制备 BF<sub>3</sub>? BF<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 的加合产物是什么? 当少量的 BF<sub>3</sub> 溶于水,其产物又是什么?



45. 将  $I_2$  加入  $TlI$  溶液, 得到  $TlI_3$ , 该化合物与  $RbI_3$  及  $CsI_3$  同晶, 试确定  $TlI_3$  的离子组成。
46. 试讨论碘化铊(Ⅲ)不如三碘化铊(Ⅰ)稳定, 而  $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$  正好相反的原因。
47. 为什么  $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$  的氟化物及氯化物多为六配位, 而溴化物及碘化物多为四配位?
48. 如何制备  $B_2H_6$ ? 试画出  $B_2H_6$ 、 $B_5H_9$ 、 $B_6H_{10}$  和  $B_{10}H_{14}$  的“半拓扑学”结构。并指出各化合物中所包含的成键要素。
49.  $BN$  是如何制备的? 在结构上它与石墨有何异同? 其化学性质如何?
50. 什么是矾? 矾的通式如何表示? 哪些离子可形成矾? 哪些离子不宜形成矾? 矾的结构如何?
51. 除了 X 射线结构学的方法外, 还可以通过什么实验手段确定  $GaCl_2$  的真实本质为  $Ga^I [Ga^{III} Cl_4]$ ?
52. 为何稀有气体的电离能由上而下依次减小? 根据这种变化趋势, 试预测稀有气体参与化学反应的可能性。
53. 从氙制备  $XeF_2$ 、 $XeF_4$ 、 $XeF_6$  及  $XeO_3$ 、 $HXeO_4^-$  和  $XeO_6^{4-}$  盐。
54. 以反应式表示  $XeF_2$ 、 $XeF_4$ 、 $XeF_6$  与水作用的反应方程式。
55. 以反应式表示  $XeO_3$  与碱作用的方程式。
56. 用 VSEPR 法确定  $XeF_2$ 、 $XeF_4$ 、 $XeF_6$ 、 $XeO_3$  及  $XeO_4$ 、 $XeO_6^{4-}$  的几何构型。
57.  $H_4XeO_6$  是强酸还是弱酸?  $H_4XeO_6$  在碱性溶液 ( $pH = 11.5$ ) 可将水还原, 但速率甚小, 而在酸性溶液可瞬时完成。试解释之。
58.  $XeF_2$  与  $AsF_5$  可生成  $[Xe_2F_3]^+ [AsF_6]^-$  的加合物, 试画出  $Xe_2F_3^+$  的结构。
59. 巴特列托第一个用  $PtF_6$  与  $Xe$  作用, 制得了  $Xe[PtF_6]$ 。但根据后人的进一步研究, 该化合物并非唯一的产物, 其加合物可能含有较多的铂, 其铂原子数为 1~2, 依据以上事实, 试推测该反应的过程。
60. 已知  $XeF_4(g)$  的标准生成热为  $-215.476 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算  $XeF_4$  的平均键能。
61. 已知  $PtF_6$  与  $Xe$  形成  $XePtF_6$ 。在某次实验中,  $PtF_6$  的起始压力为  $12.40 \text{ kPa}$ , 加入  $Xe$  直到压力为  $26.80 \text{ kPa}$ , 反应后  $Xe$  的残余压力为  $2.27 \text{ kPa}$ , 试计算产物的化学式。
62. 稀有气体氙能和氟形成多种氟化物, 实验测定在  $353 \text{ K}$ 、 $15.6 \text{ kPa}$  时, 某气态氟化物试样的密度为  $0.899 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试确定该氟化物的分子式。
63. 氙晶体采用立方密堆积 ( $A_1$ ) 结构, 密度为  $3.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 试问氙原子的直径为多少皮米。



## 习题参考答案

一、1. (A); 2. (D); 3. (C); 4. (C); 5. (B); 6. (C); 7. (A); 8. (B); 9. (A);  
10. (C); 11. (A); 12. (D); 13. (A); 14. (A); 15. (B); 16. (A); 17. (B); 18. (D);  
19. (A); 20. (C); 21. (B); 22. (A); 23. (D); 24. (D); 25. (D)。

二、1. Ag、Ni、Fe。 Ag, 较强的抗腐蚀。

2. LiF、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、LiKFeIO<sub>6</sub>。

3. Li<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(或NO<sub>2</sub>)、O<sub>2</sub>。

4. 正常氧化物(M<sub>2</sub>O)、过氧化物(M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、超氧化物(MO<sub>2</sub>)、臭氧化物(MO<sub>3</sub>)。

5. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Tl。

6. Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup>。

7. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

8. Li<sub>2</sub> < Na<sub>2</sub> < K<sub>2</sub> < Rb<sub>2</sub> < Cs<sub>2</sub>。

9. BeF<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>、NaBeF<sub>3</sub>。

10. BeSO<sub>4</sub>。

11. 4; 6。

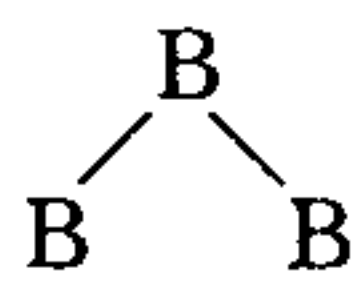
12. 硼酸盐。 B—O 键能较大。 硼氧化物(硼酸盐)。

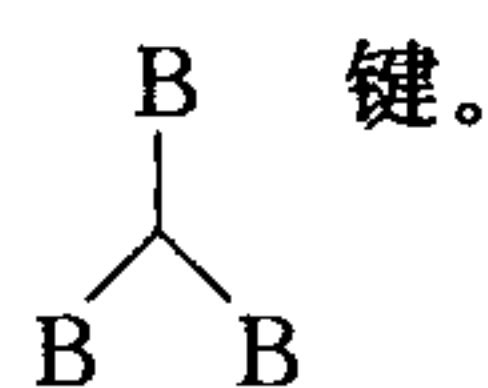
13. 缺电子, 接受电子对。 自身的聚合, 电子对给予体、配合物。

14. B<sub>n</sub>H<sub>n+4</sub>, B<sub>n</sub>H<sub>n+6</sub>; 稳定的硼烷, 不稳定的硼烷。

15. 斯托克。 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>、B<sub>5</sub>H<sub>11</sub>、B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>、B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>。 玻璃管真空技术。

16. sp<sup>3</sup> 杂化轨道、2c-2e 端基硼氢(B—H)键, 两个 sp<sup>3</sup> 杂化轨道、3c-2e 双硼氢硼桥(B—H—B)键。 端氢、桥氢、互为直角(相互垂直)。

17. 五种; 2c-2e 的 B—H 键、B—B 键; 3c-2e 的 B—H—B 桥键、开式  键和闭式



18. 二聚体, 空的价轨道, 孤电子对, 两个 AlCl<sub>3</sub> 分子间。Cl→Al 的氯桥。

19. 碱金属化合物, Ag<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>。 Ag<sup>+</sup> 的。

20. 分子间存在着色散力。 Xe。

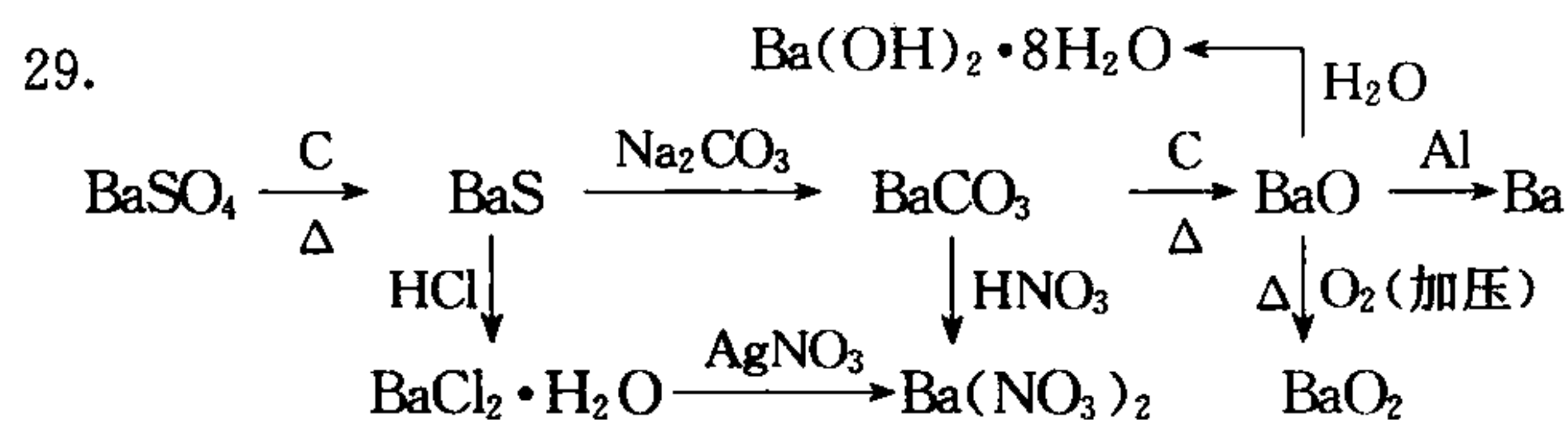
21. Xe[PtF<sub>6</sub>], 巴特列托, 1962。

三、1. 因为 K、Rb、Cs 的熔点低、易气化。K、Rb、Cs 的制备有: 热还原法、金属置换法和分解法。这样制得的金属还需蒸馏提纯才可得纯金属。

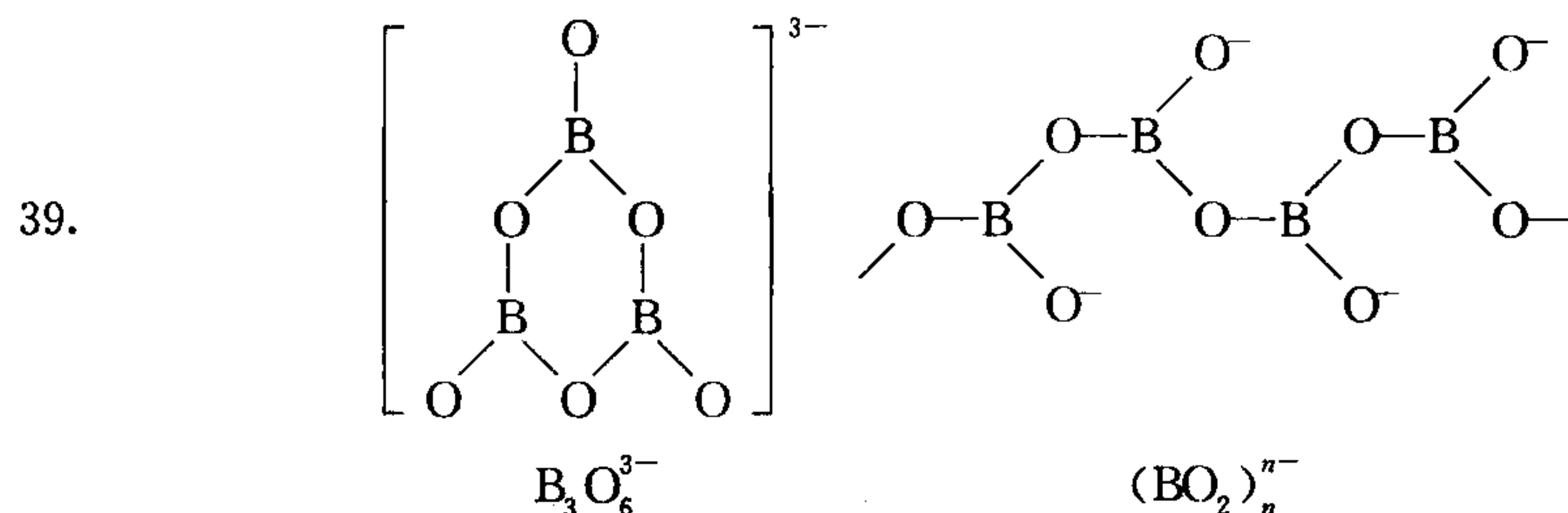
2. 反应产物 LiOH 溶解度小, 覆盖于金属表面。

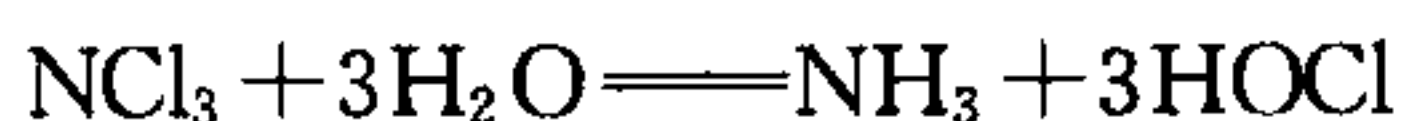
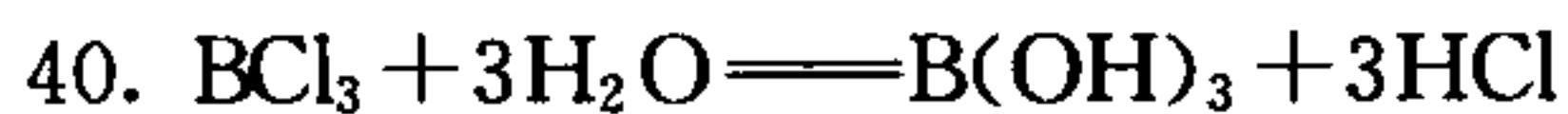
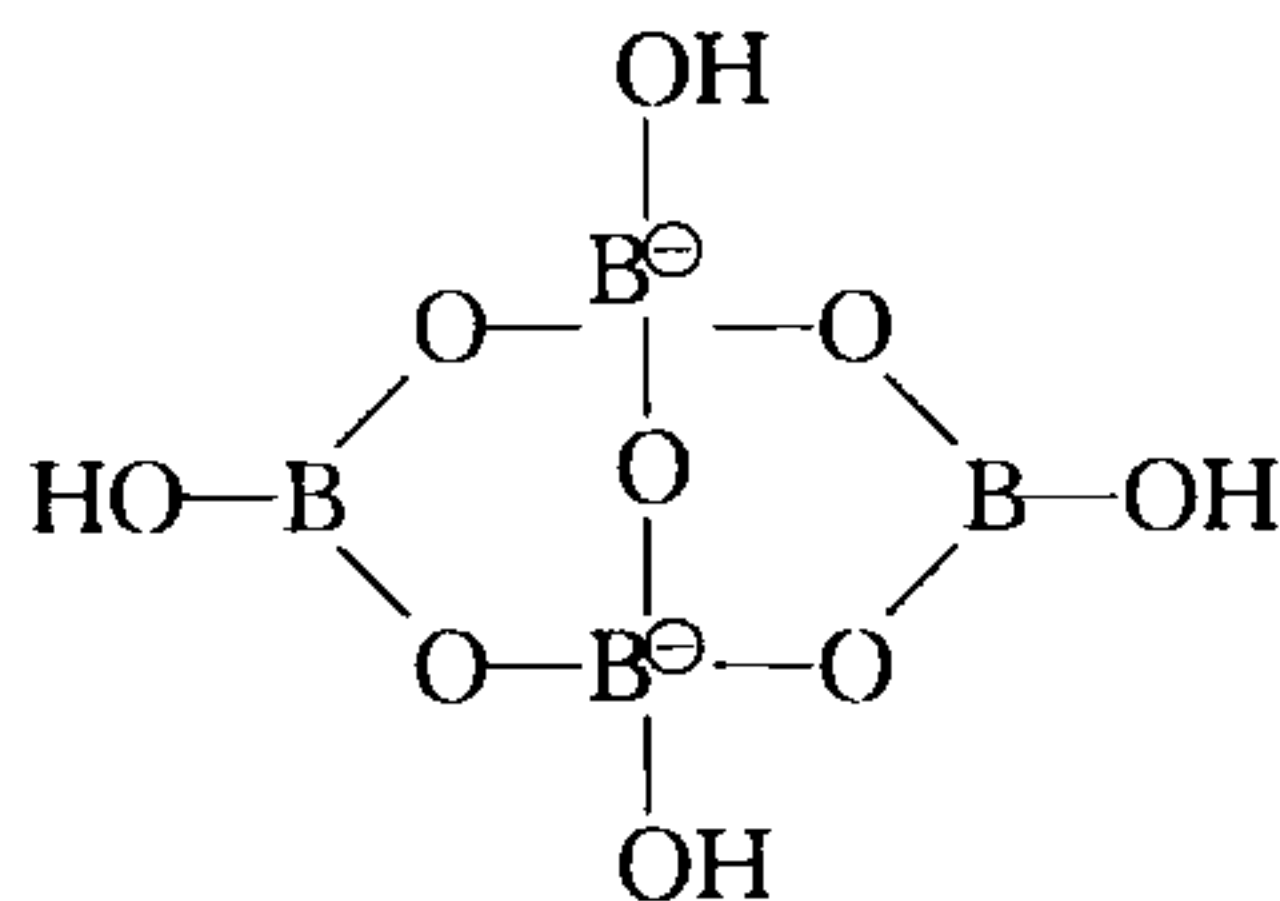
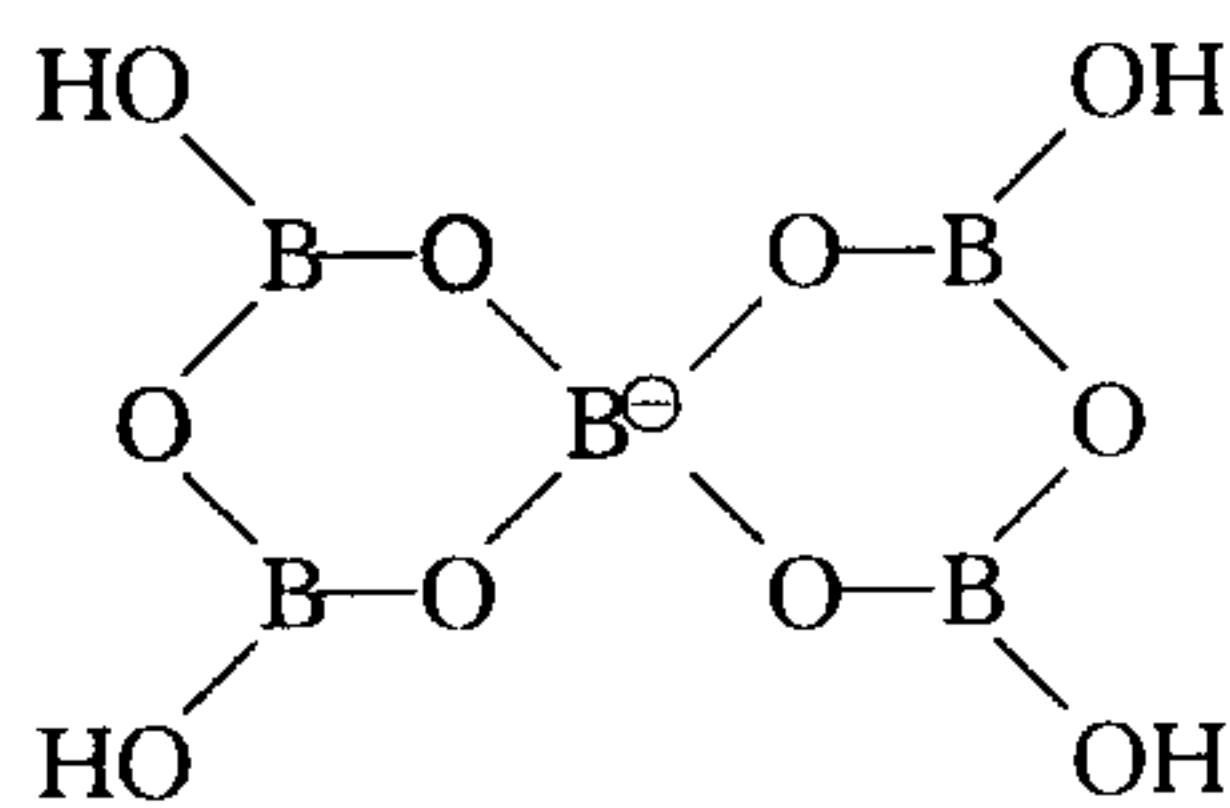
3. Li 和 Mg 属于对角线元素,与 Mg 的相似性有:①生成正常氧化物。②氢氧化物难溶。③碳酸盐、硝酸盐不稳定。④与碳、氮气直接反应,生成碳化物及氮化物。⑤碳酸盐、磷酸盐难溶。⑥离子水合作用强。⑦氯化物易溶于有机溶剂。⑧大多数烷基化物在有机溶剂中溶解度高。
4. 可直接化合。LiH 的生成热最高,  $\Delta_f H_m^\ominus = -90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在  $700\sim 800^\circ\text{C}$ , K 不与  $\text{H}_2$  反应,可蒸馏除去, LiH 于  $1000^\circ\text{C}$  分解,即得纯锂。
5. LiF 的晶格能大于  $\text{Li}^+$  的水合能。LiCl 易溶于丙酮是因为晶格能较小且有部分共价性。
6.  $\text{Li}^+$  的半径小,水合趋势大。
7. Na 溶于液氨,生成溶剂合金属阳离子和溶剂合电子,后者在  $15000 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) 处有宽的吸收峰而呈蓝色。在紫外光及重金属盐的催化下,则生成  $\text{NaNH}_2$ 。 $\text{NaNH}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{NaCN} + \text{H}_2$
8.  $2\text{LiOH} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$   
 $4\text{LiNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$   
 而  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  加热首先会熔融。  
 即  $\text{NaOH}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{l}) + \text{OH}^-(\text{l})$   
 $\text{NaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+(\text{l}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{l})$
9. 离子间距离越大,引力越小,熔点越低。 $\text{Li}^+$  太小,增大了负离子间的斥力。
10.  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4$   
 用水浸取,以  $\text{CaCO}_3$  中和除 Al 和 Fe,再以饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沉淀出  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。将  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  转化为 LiCl,再电解熔融的 LiCl(l) 得金属 Li。
11. NaF, 0.2719 g, LiF, 0.7281 g。
12. 钾。
13. 68.57%。
14.  $35.5 \text{ cm}^3$ 。
15.  $\text{NaHCO}_3$ : 91.95%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 6.11%。
16. 四个  $\text{Li}^+$  围成正四面体,四个甲基以面桥基与  $\text{Li}^+$  相连。
17. 正、负离子体积越大,生成的离子化合物越稳定, $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$  体积较小,较强的正电场减弱了  $\text{I}^-$  到  $\text{I}_2$  分子间的电荷分布。
18.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; ①小的阳离子使  $\text{CO}_3^{2-}$  离子极化。②较小的  $\text{O}^{2-}$  离子取代  $\text{CO}_3^{2-}$  使晶格能增加。
19. 在固体盐中,高的晶格能和  $\text{M}^{2+}$  离子大的水合热,补偿了较高的气化热及电离能。
20. 两个 sp 杂化态形成偶极矩为零的直线分子。固态时通过氯桥聚合成链状多聚体。呈  $\text{sp}^3$  杂化态。
21.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  为两性,其他碱土金属的氢氧化物为碱性。根据对角线原理,Be 与 Al 的化学性质相似,导致 Be 的氢氧化物与其他碱土金属的氢氧化物在性质上有差别。

22. 表面形成不透水的氧化膜,氧化膜可溶于碱。
23.  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , 经煅烧转化为  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ , 再用  $\text{Si}$  (或  $\text{C}$ 、 $\text{CaC}_2$ ) 还原即得粗  $\text{Mg}$ 。
24. 对角线元素。①  $\text{HNO}_3$  中两者均钝化。②溶于碱。③卤化物在有机溶剂中的溶解性和作为路易斯酸的性质相似。④两种金属的电极电势大致相近。⑤碳化物水合后都产生甲烷。
25. 四个铍原子构成正四面体,氧原子位于四面体中心,六个羧基沿四面体六个棱边构成边桥基配位。
26. ①金属  $\text{Mg}$  直接氯化。②  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{HCl}$  气氛中(或加脱水剂,如  $\text{SOCl}_2$ )脱水。
27.  $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$  生成碱式盐, $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$  生成正盐,通适量  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$  生成正盐, $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$  则生成酸式盐。
28. 固体金属形成水合离子时所释放或消耗的能量( $P$ )与金属的气化能( $S$ )、电离能( $I$ )和  $\text{M}^{2+}$  离子的水合能( $H$ ),特别是与后两项能量密切相关。 $\text{Ca}^{2+}$  离子有较大的水合能,而  $\text{Ba}$  有较低的电离能( $I_1 + I_2$ ),其总结果, $\text{Ba}$  比  $\text{Ca}$  需较少的能量。所以,在酸性介质中, $\text{Ba}$  的还原能力大于  $\text{Ca}$ 。在碱性介质中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的溶解度比  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  小,即溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度小,所以增强了  $\text{Ca}$  的还原能力。

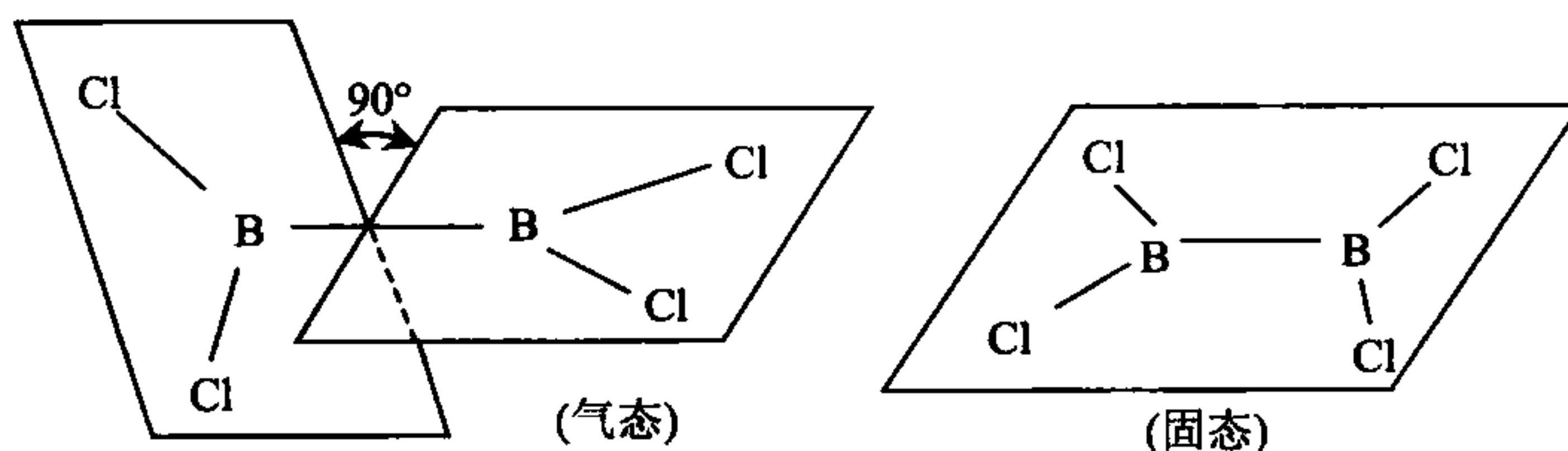


30. 12.1%。
31. 27.6%。
32.  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 66.8 \text{ pm}$ ;  $r_{\text{O}^{2-}} = 143.2 \text{ pm}$ 。
33. 6。
34.  $\text{B}$  的电离能( $I_1 + I_2 + I_3$ )比离子型化合物晶格能及  $\text{M}^{3+}$  离子水合能高出许多。
35. 形成三个  $\text{B}-\text{Cl}$  键所释放的能量大于三级电离能之和。
36. ①卤素与  $\text{B}$  形成了  $\text{X} \rightarrow \text{B}$  的  $p\pi-p\pi$  配键。②硼离子半径小,使离子键向共价键转化增强。③  $\text{B}$  未完成八隅体电子构型,非键电子斥力较小。
37.  $\text{B}$  未完成八隅体电子构型,硼的卤化物可作为路易斯酸。
38. 一元酸。在  $\text{H}_3\text{BO}_3$  中的  $\text{B}$  原子采用  $sp^2$  杂化,由  $\text{BO}_3$  基团以氢键连接形成片层状结构。在热水中,氢键容易断裂,从而增大了溶解度。



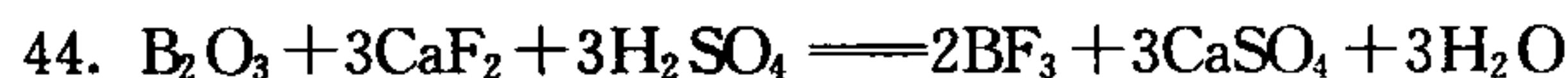


41.

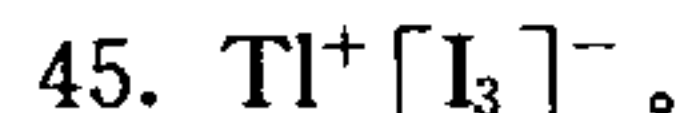
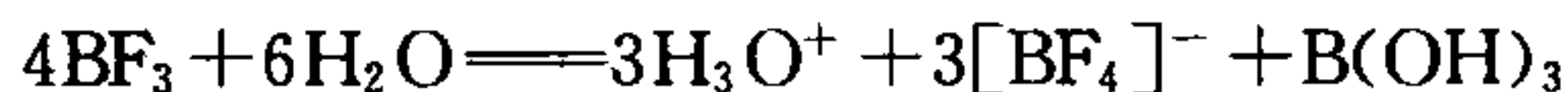


43. 第一问请参阅 46 题解答。

$\text{Tl}^+$  与碱金属相似性: ①  $\text{Tl}(\text{OH})$  为强碱, 可吸收空气中的  $\text{CO}_2$  生成  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ 。② 可形成与  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  同晶的铊矾  $\text{TlAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。③  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Tl}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{TlClO}_3$  及  $\text{TlClO}_4$  与相应的 K 盐同晶。 $\text{Tl}^+$  与  $\text{Ag}^+$  的异同:  $\text{TlCl}$  难溶, 卤化物的溶解度从 F—I 依次减小;  $\text{TlCl}$  见光分解;  $\text{Tl}_2\text{S}$  可用  $\text{H}_2\text{S}$  从它可溶性盐中沉淀下来。但  $\text{TlCl}$  不溶于  $\text{NH}_3$ , 这一点与  $\text{AgCl}$  不同。

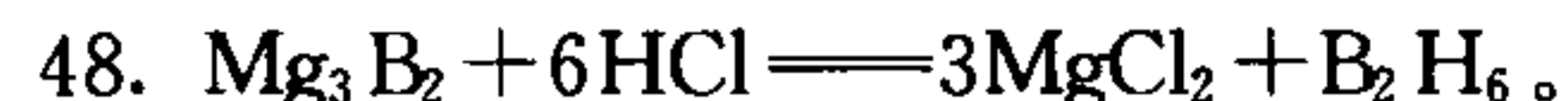


$\text{BF}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的加合物有两种:  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。少量  $\text{BF}_3$  溶于水

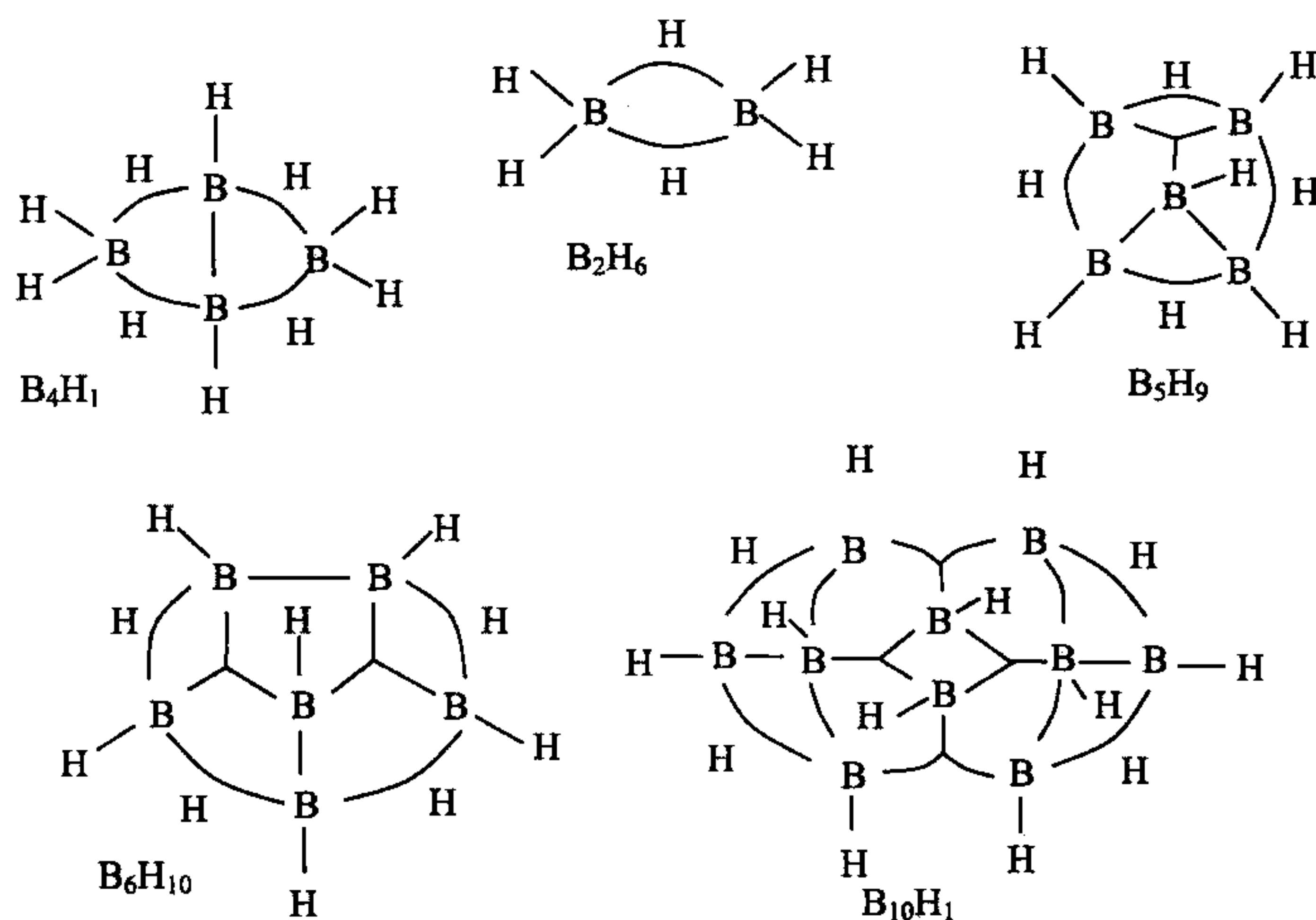


46. 惰性电子对的概念, 不能确切地告诉我们关于某些低价稳定性的任何根本原因。但作为一种参考标志, 也是可用的。那么出现低价的真正原因, 与其说是 s 电子非常高的电离能, 倒不如说是因为三价卤化物的平均热化学键能从  $\text{Ga} \rightarrow \text{Tl}$  而依次减小, 这就比较容易理解低价状态稳定性增加的原因。另外  $\text{Tl}$  以 +3 氧化态存在, 多生成两个  $\text{Tl}-\text{I}$  键, 但其释放的能量, 还不足以补偿 2 个 s 电子所需的激发能。从氧化-还原电位比较,  $\varphi_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+}^{\ominus} = +1.25 \text{ V}$ , 而  $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\ominus} = 0.54 \text{ V}$ , 说明  $\text{Tl}^{3+}$  离子有较强的氧化性。最后, 离子的半径及离子的晶格能也有一定的影响。

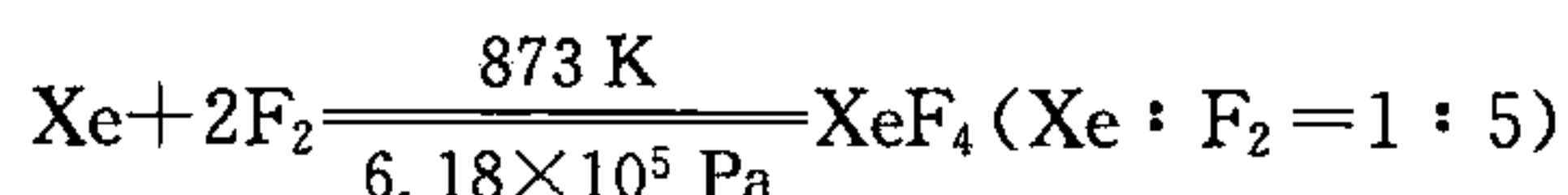
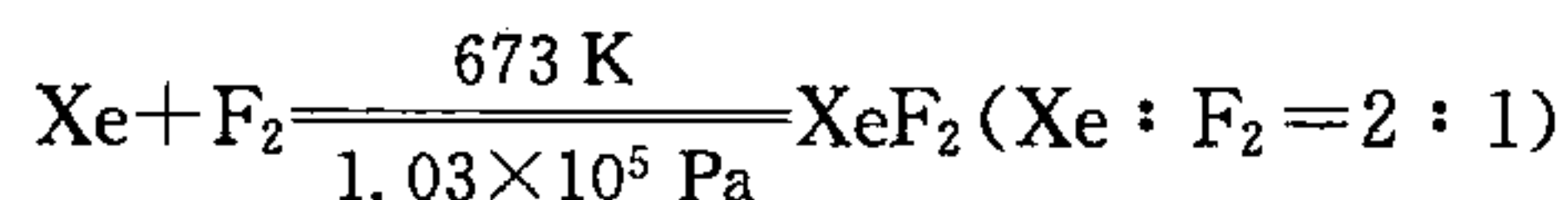
47.  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  的离子半径相对于  $\text{F}^-$  及  $\text{Cl}^-$  比较大。

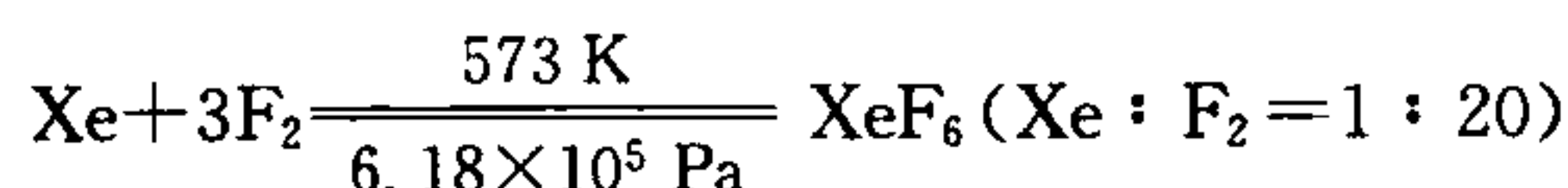




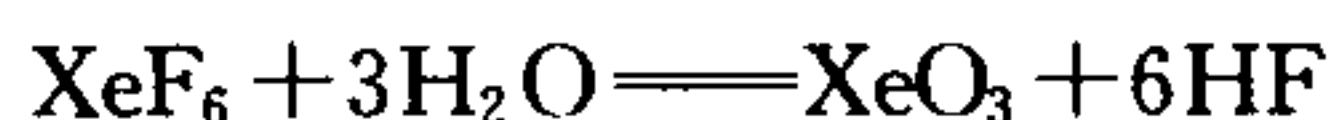


49. 制备:① $B_2O_3$  和  $NH_4Cl$  一起熔融。②B 在  $NH_3$  中燃烧。③硼氮和  $BF_3 \cdot NH_3$  强烈共热。它具有石墨状结构,在同一层 B 和 N 原子都采取  $sp^2$  杂化而键合形成正六边形平面,余下的电子在平面上下的离域  $\pi$  轨道中。平面中的 B—N 键长 145 pm,层与层间为 330 pm。与石墨不同在于层与层间各正六边形彼此位于正下方(即 B 在 N 的下方)。氮化硼非常稳定而不活泼,但在红热时可被水蒸气分解: $BN + 3H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3BO_3$ ,在较低温度下 BN 可被  $F_2$  和 HF 分解: $2BN + F_2 \rightleftharpoons 2BF_3 + N_2$ ;  $BN + 4HF \rightleftharpoons NH_4BF_4$ 。BN 在 7GPa 左右的压力下,于 3300K 可转化为金刚石型的结构,其硬度大于金刚石。
50. 三价金属的硫酸盐和碱金属的硫酸盐形成一类同晶化合物,其组成可以用通式  $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  来表示,如  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,这类化合物统称矾。其中  $K^+$  可被  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$  所替代,若是比  $K^+$  小的一价离子,则不能形成稳定的矾。三价  $Al^{3+}$  可被 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ga、In、Rh 和 Ir 三价离子代换,但三价 La 系元素离子半径太大,因而不能形成矾。为此,通常要求一价金属离子的半径要大于 100 pm,三价金属离子的半径要小于 50~70 pm。在矾的晶格中十二个结晶水分子,一半是配位在一价离子周围,另半数是以八面体配位在三价离子周围。
51. 磁性测量
52. 随着主量子数的增大,原子体积和电子云弥散程度亦增大,为此,从 He 到 Rn,电离能依次减小,激发到具有未成对电子状态的可能增大,因而,化学活性从上到下增大,从目前的情况来说,Kr 才开始具有实际的化学活性,Xe 的化学活性明显大得多,按理 Rn 应最活泼,但因半衰期太短而研究困难。
53. 由单质 Xe 制备  $XeF_2$ 、 $XeF_4$ 、 $XeF_6$  :

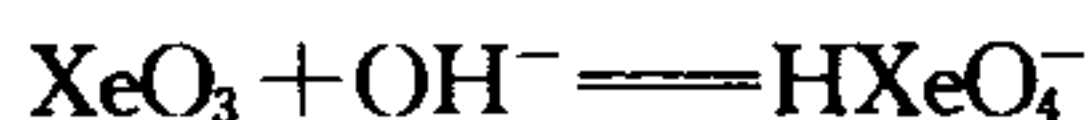




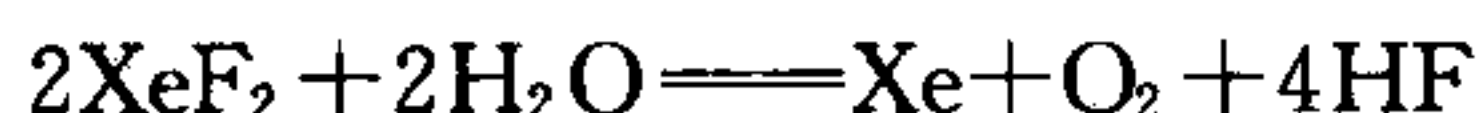
由  $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$  制备  $\text{XeO}_3$  :



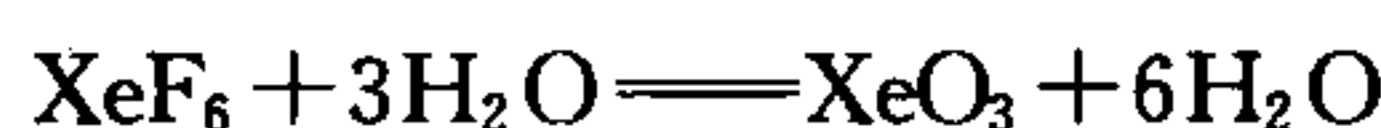
由  $\text{XeO}_3$  制备  $\text{HXeO}_4^-$ 、 $\text{XeO}_6^{4-}$  :



54.

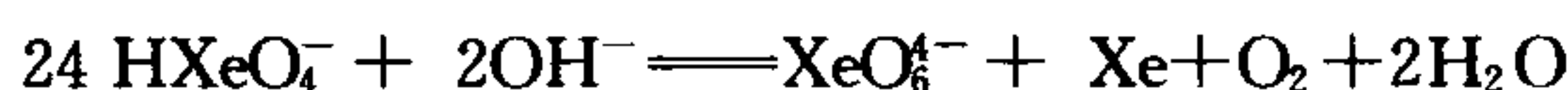
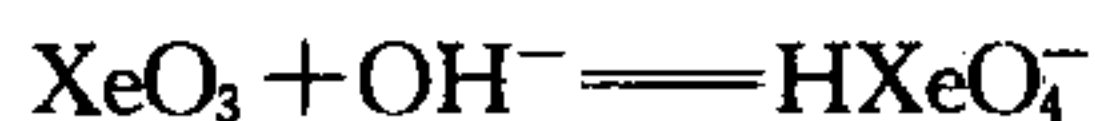


( $\text{XeF}_4$  等摩尔参与歧化反应和氧化还原反应所得)



(不是  $\text{XeF}_6$  氧化性不强而不能氧化水, 是因为  $\text{XeO}_3$  可以稳定在水中所致。)

55.

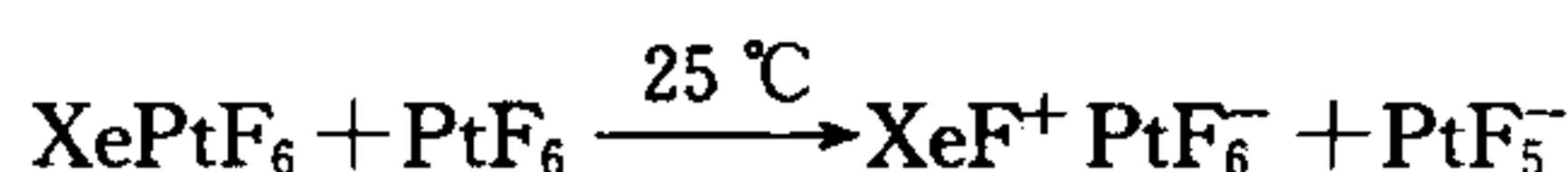
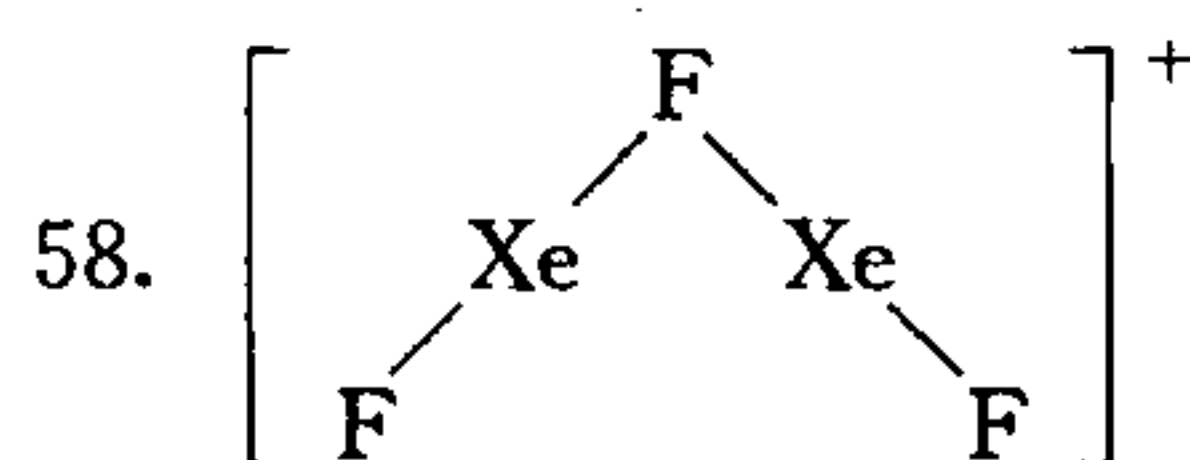
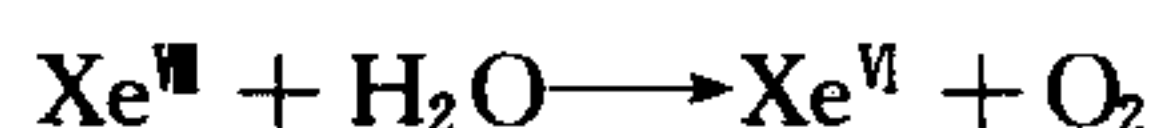
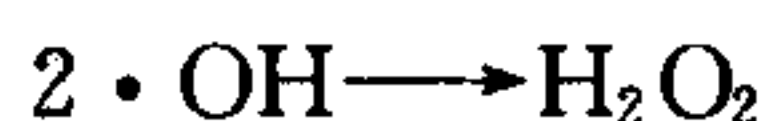
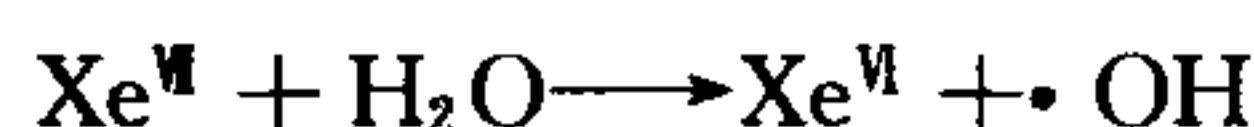
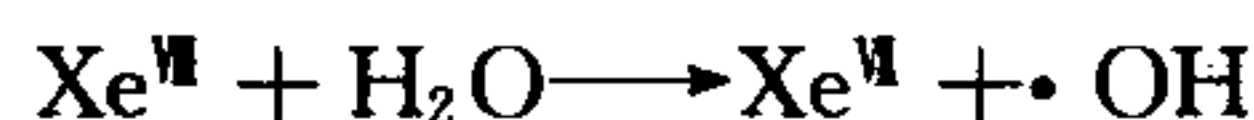


56.

物种	$\text{XeF}_2$	$\text{XeF}_4$	$\text{XeF}_6$	$\text{XeO}_3$	$\text{XeO}_4$	$\text{XeO}_6^{4-}$
几何构型	直线型	平面四方	变形八面体	三角锥型	正四面体	正八面体

注:  $\text{XeF}_6$  的几何构型不符合 VSEPR 理论。

57.  $\text{H}_4\text{XeO}_6$  为弱酸。在酸性溶液中对水的还原是通过生成 OH 游离基而进行的。



60.  $132.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

61.  $\text{Xe} : \text{PtF}_6 = 1 : 1$ 。

62.  $\text{XeF}_2$ 。

63.  $384 \text{ pm}$ 。

## 第 9 章 主族元素( II )

本章内容包括主族元素中的 IVA、VA、VIA 和 VIIA 族元素。

### 9.1 碳族元素

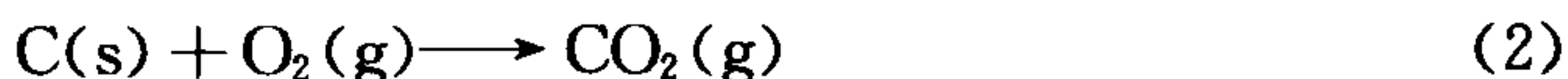
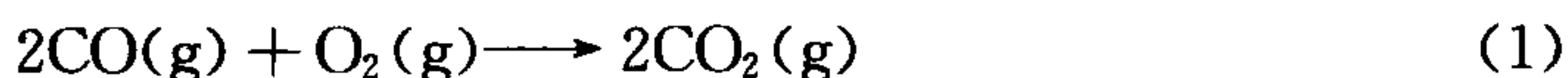
由于第二周期与第三周期、第五周期与第六周期的原子在结构上有显著的变化,所以相应周期上的元素及其化合物的性质也随之发生变化。在碳族元素中,从碳到硅,电子层数增加,半径增大,原子核对价电子的吸引力减小;从硅到锗,虽然电子层数增加,半径增大,但锗的次外层多了 10 个 d 电子,这 10 个 d 电子并不能有效地屏蔽核电荷,所以核对价电子吸引力反而增加;从锗到锡,情况和从碳到硅类似,从锡到铅,倒数第三层的 14 个 f 电子的作用如同上述 d 电子对核的影响。值得注意的是,其他各主族元素也都有类似的情况,尤其是第二周期与第三周期相应元素及其化合物的性质随之相差十分明显。

成链是碳族元素重要的化学特性。成链倾向的大小依次为: $C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$ 。碳在成键时可形成  $p\pi$  多重键,本族其他元素一般不会形成  $p\pi$  多重键,但在条件合适的情况下,可形成  $p-d\pi$  键。硅是亲氧元素,其氧化物有多种结构,组成了复杂的硅酸盐和铝硅酸盐体系,它们在理论和实际中都有重要的意义,所以硅酸盐、铝硅酸盐的结构是本族重点内容之一。锗是稀有分散金属(半金属),与锡、铅一样,受到电负性、离子特征以及惰性电子对效应等的影响,锗、锡、铅及其化合物的性质呈现出相当明显的规律性。

本族元素的单质较易形成同素异形体。其中,非金属原子簇,如  $C_{60}$  等特殊结构和性质,正引起人们广泛的兴趣。从化学反应角度来看,单质的还原性从上到下的变化规律可从其与水或  $HNO_3$  等的具体反应中体现出来。

在认识本族元素化合物时,常把 C、Si 合并在一起,而把 Ge、Sn、Pb 归在另一类进行比较。

碳的化合物可分为离子型、共价型和金属间充型 3 类。共价型碳的化合物大多属于有机化学领域。无机碳的化合物重点仍以氧化物、含氧酸盐、硫化物以及氯化物为主。要注意用热力学和结构原理认识有关的反应性。如碳的氧化物 CO 和  $CO_2$ ,它们有如下 3 个生成反应



这三个反应的吉布斯自由能-温度关系如图 9.1:

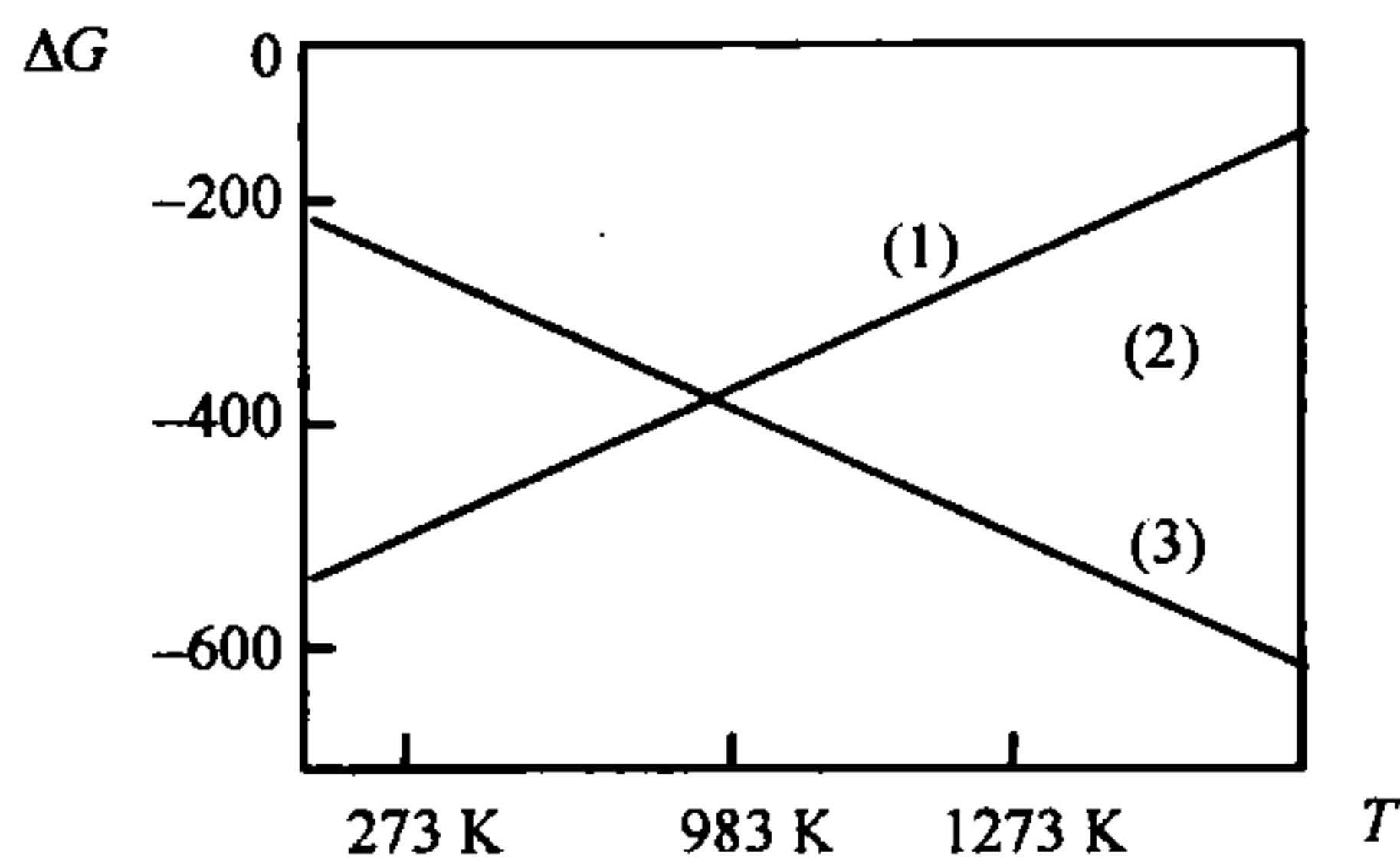
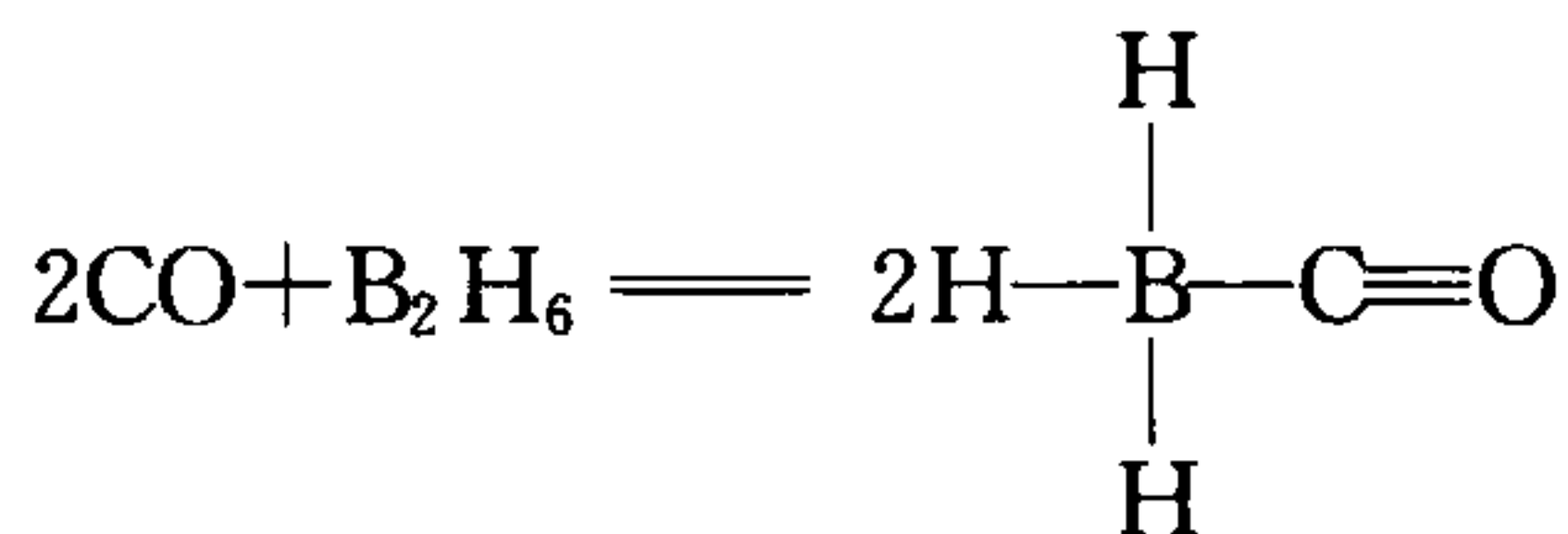
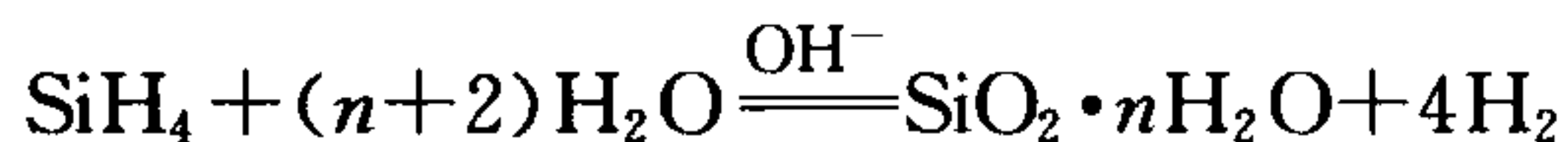


图 9.1 生成碳的氧化物 3 种情况下的吉布斯自由能-温度图

由上图可知,较低的温度( $T \leq 983 \text{ K}$ )有利于 CO 作还原剂,而较高温( $T > 983 \text{ K}$ )则有利于 C 作还原剂。从上图中还可以看出 C、CO、CO<sub>2</sub> 三者之间的关系:低温下有利于 CO 歧化,生成 C 和 CO<sub>2</sub>;高温下 C 容易“汽化”,生成 CO。我们对 CO 和 CO<sub>2</sub> 的结构已经较为清楚,所以,对于一些反应也就较容易理解。对 CO 来说,反应性就是指还原性、稳定性和给电子性。给电子性表现在它与金属等反应,生成金属羰基化合物,与某些缺电子化合物发生加合反应



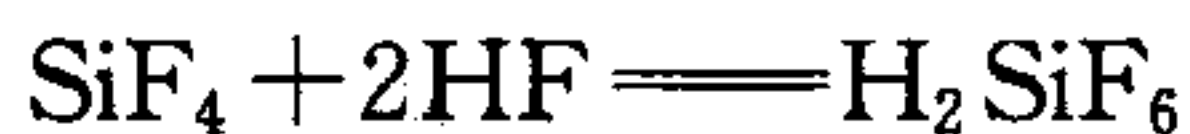
CS<sub>2</sub> 在结构与性质上都与 CO<sub>2</sub> 相似。不常见的 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 是丙二酸的酸酐,它与 CO<sub>2</sub> 也有相似的结构,如均为直线型分子,均存在着离域 π 键。SiO<sub>2</sub> 在结构上与 CO<sub>2</sub> 却是差异显著。由于 Si 是亲氧元素,电负性比 C 小,所以 SiH<sub>4</sub> 的水解反应为



它与氧化剂的反应为



由于 Si 有 3d 空轨道,所以可以发生如下的加合反应



碳族元素的氧化物及硫化物的酸碱性、氧化还原性,卤化物的稳定性、水解性



构成了本族又一重点内容。以 Sn 和 Pb 为例,其低氧化态的碱性较为突出,高氧化态的酸性较为突出。本族元素相同氧化态的碱性从上到下越来越强。硫化物的酸碱性规律基本上平行于对应的氧化物的酸碱性。以是否溶于  $\text{Na}_2\text{S}$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液为衡量标志,若溶于  $\text{Na}_2\text{S}$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液,则呈酸性;若不溶于  $\text{Na}_2\text{S}$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液,则呈碱性。

由于惰性电子对效应,Sn(II)显示还原性,Pb(IV)则显示强氧化性。+2 氧化态和+4 氧化态之间在一定条件下可以相互转化。

Sn 和 Pb 的卤化物较本族其他元素卤化物更为典型,呈现如下四条规律性:

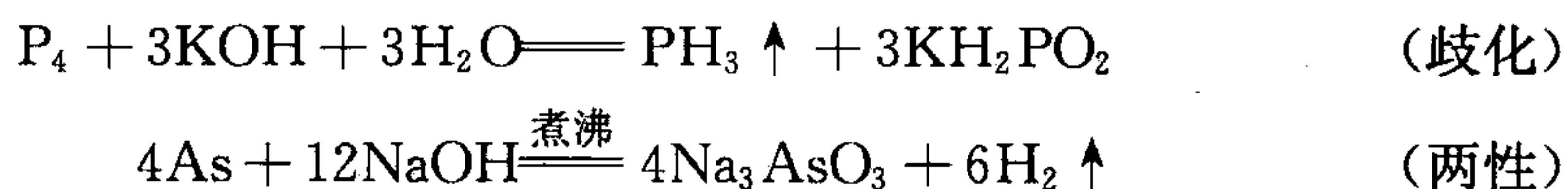
1.  $\text{MX}_4$  的共价性强,这从它们的熔沸点低可证实;
2.  $\text{MX}_2$  显示离子性;
3.  $\text{MX}_2$  和  $\text{MX}_4$  的水解反应很容易发生,且  $\text{MX}_4$  更易水解;
4. 在过量的 HX 或含  $\text{X}^-$  溶液中,易生成配合物(或配离子,Pb(IV)除外),如 Sn(IV)可生成  $\text{SnX}_6^{2-}$ ,  $\text{SnCl}_2$  可生成  $\text{SnCl}_3^-$  (或  $\text{SnCl}_4^{2-}$ ),  $\text{PbCl}_2$  可生成  $\text{PbCl}_3^-$  (或  $\text{PbCl}_4^{2-}$ ),而稳定性最好的是  $\text{PbI}_4^{2-}$ 。

虽说碳的有机化合物不是无机化学所关心的内容,但是对于 Si、Ge、Sn、Pb 等一些重要的有机化合物,如硅酮、四乙基铅等要给予必要的注意。此外,铅盐的溶解性(特别是难溶盐)也应引起足够的重视。

## 9.2 氮族元素

在主族元素中,氮族体现了 p 区元素所显示的主要性质。从理论和应用角度来看,本族元素单质及其化合物在结构化学、生物化学、材料化学和环境化学中都有着极其重要的意义。

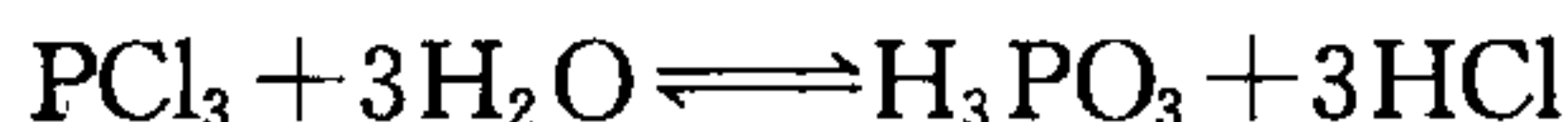
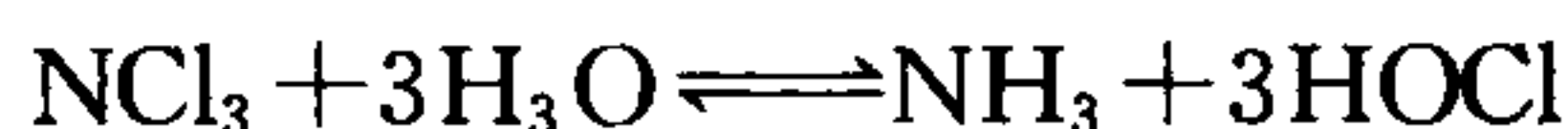
氮族元素的原子价层电子构型为  $ns^2np^3$ ,虽然第三周期以后出现有  $(n-1)d^{10}$  和  $(n-2)f^{14}$  等情况,但性质上表现为由典型的非金属过渡到金属较为完整的变化规律。例如单质的物理状态由气态、固态逐渐递变到金属。它们同碱作用的递变规律如下



而 Sb、Bi 都不与浓碱反应。

氮族元素氢化物的键长、键角的变化以及酸碱性、稳定性的变化,氧化物的酸碱性以及氧化还原性的变化等,都表现出较其他主族元素更为明显的递变规律。

值得注意的是,本族元素化合物中,有些在分子式上较为相似的化合物,性质上却大不相同。如

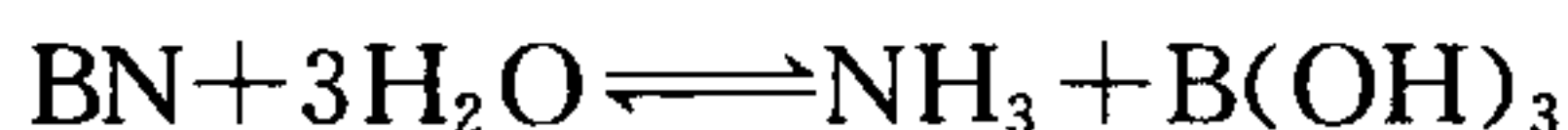


又如,  $\text{N}_2\text{O}_5$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  无论是在结构上还是在性质上的差异都很大。

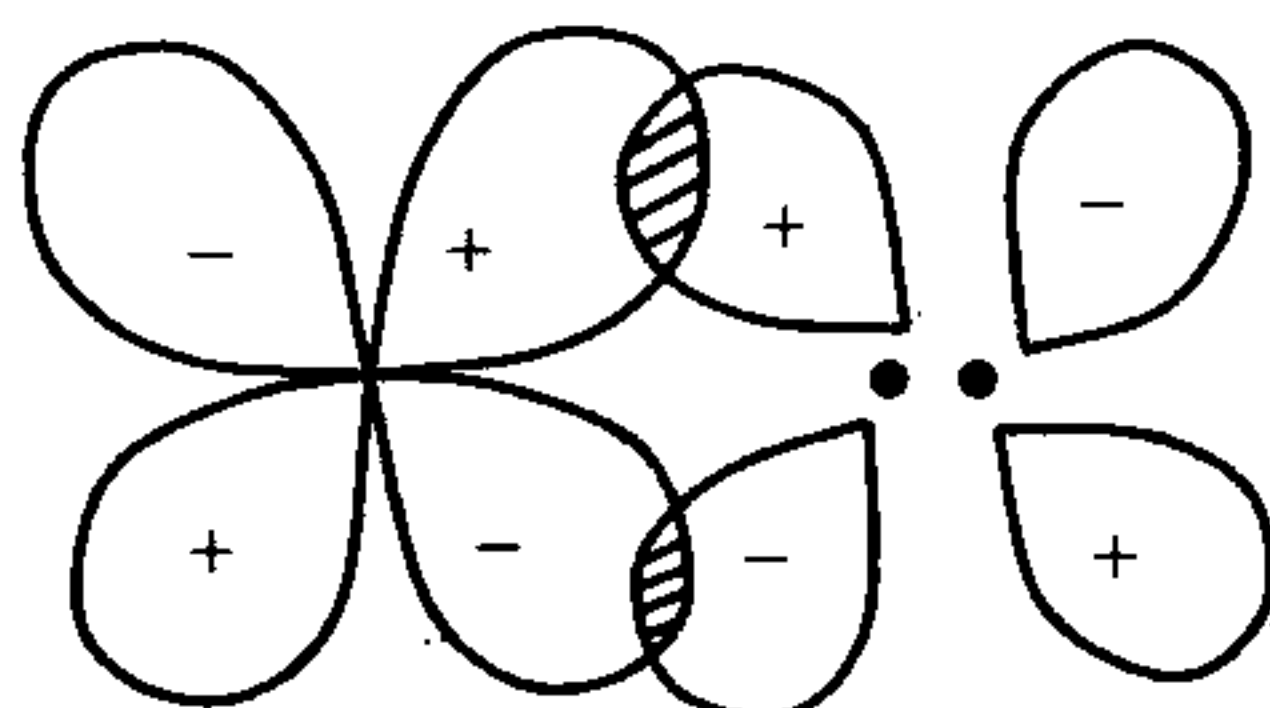
从族相似性来看,本族元素所形成的氢化物较为相似,而卤化物相似程度较差,氧化物相似程度最差。

### 1. 氮及其化合物

离子型氮化物如  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , 在有关碱金属及碱土金属的内容中已述及。这里要提一下 III—V 族化合物, 如  $(\text{BN})_n$ , 由于 B—N 与 C—C 为“等电子体”, 故  $(\text{BN})_n$  的结构同石墨和金刚石结构相似, 因而具有相似性质。如高硬度、耐高温 (石墨可耐 2000 °C 以上高温, 金刚石在空气中超过 900 °C 就燃烧)。但 BN 遇水会缓慢水解



$\text{GaN}$  与相应 Si, Ge 是等电子体, 具有半导体性质, 有的呈现特殊的光学性质。氮化物中, 金属间充型氮化物, 其结构特点为半径小的氮原子填充到金属晶格的空隙中。间充型氮化物具有高熔点、高硬度、金属光泽、导电等性能。它们通常由金属粉末在氮气或氨中加热至 1200 °C 以上制得。  $\text{N}_2$  可作为配体与金属离子配位, 如过渡金属氮分子配合物, 这是第四种类型的氮化物。图 9.2 是  $\text{N}_2$  的  $\pi^*$  反键轨道和过渡金属的 d 轨道 ( $d_{xy}$  等) 对称性一致的情况, 表示它们有可能重叠成键。

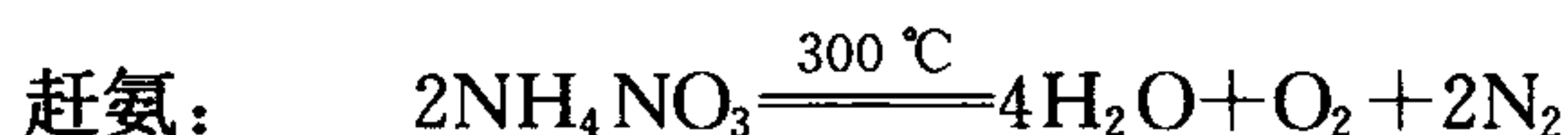


M d 轨道       $\text{N}_2$   $\pi^*$  轨道

图 9.2  $\text{N}_2$  分子的反键  $\pi^*$  轨道与过渡金属 d 轨道重叠示意图

人们已经制备出  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N}_2)\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ 、 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$  等配离子。对这类化合物作进一步研究, 就有可能解决  $\text{N}_2$  分子在低能量条件下的活化问题, 进而解决固氮问题。氮的共价化合物包括氢化物、氧化物、卤化物、磷氮烯类化合物。磷氮烯具有广阔的应用前景。卤化物除了在结构上有些研究外, 其他一般

不作过多研究。氢化物主要包括氨、联氨、羟氨和叠氮酸。此外,氨的各类反应,如氨的加合反应(配位反应)、取代反应、氧化反应等都很重要。氨作为溶剂,有其更特殊的意义,例如,碱金属可以在液氨中溶解,一些化合物在液氨中发生酸碱反应等。 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Na}^+$  是等电子体,所以  $\text{NH}_4^+$  具有 +1 价碱金属离子的性质。 $\text{NH}_4^+$  半径较大,近似于  $\text{K}^+$  的半径(133 pm),因此其性质和  $\text{K}^+$  更相近,如异质同晶性、相近的溶解度、 $\text{K}^+$  和  $\text{Rb}^+$  的沉淀剂也是  $\text{NH}_4^+$  的沉淀剂,等。铵盐的热稳定性较差。下面是常遇到的两个热分解反应



联氨、羟氨、叠氮酸等化合物的氧化还原反应极为重要。氮的氧化物以及硝酸的结构与性质也应全面掌握,这在结构理论部分已多处涉及。有关硝酸盐稳定性的讨论以及过渡金属无水硝酸盐的制备,请读者去查阅有关书籍。

## 2. 磷和它的化合物

研究磷元素时,我们首先应抓住磷的成键特点,在此基础上了解磷的化合物结构与性质。磷的成键有三个特点:其一,以  $\text{P}_4$  张力分子为结构单元,如  $\text{P}_4\text{O}_6$ 、 $\text{P}_4\text{O}_{10}$  以及一些磷硫化合物(如  $\text{P}_4\text{S}_5$ 、 $\text{P}_4\text{S}_7$  等);其二,磷是亲氧元素,以  $\text{PO}_4$  四面体为基础结构组成了多磷酸及其盐;其三,磷原子有空的 3d 轨道,可接受电子,也可提供 3d 空轨道参与杂化。在磷的化合物中较为重要的是磷的氧化物、含氧酸及其盐、磷的卤化物、磷的硫化物、磷的氮化物等。其中含氧酸及其盐较为复杂多样,也比其他含磷化合物重要。其内容包含次、亚磷酸及其盐的还原性与可歧化性,正磷酸及其盐的酸碱性、难溶性、缩水聚合性、配位性与弱氧化性(在高温下对某些金属表现的氧化溶解),多磷酸及其盐(含偏磷酸及其盐)的特殊结构。多磷酸及其盐是由  $\text{PO}_4$  四面体共顶点成链状或环状结构,是典型的多酸配合物结构。磷元素(包括本族的 As、Sb)也可以磷氧四面体与 W、Mo 等形成多酸结构,构成杂多酸。

## 3. 砷、锑、铋的化合物

砷、锑、铋是亲硫元素,所以在自然界中它们都能以硫化物的形式存在。如同 Sn、Pb 一样,它们的氧化物和硫化物的酸碱性、氧化还原性、卤化物的稳定性、水解性是本族中的重点内容之一,许多氮族元素及其化合物对环境有很大的影响。如何利用化学方法进行防治,是我们应该熟练掌握的内容。



### 9.3 氧族元素

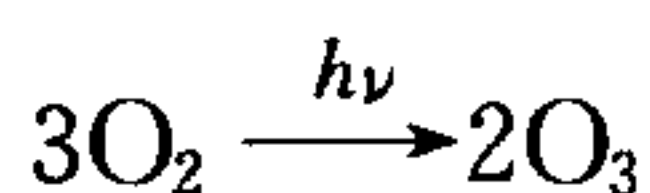
氧族元素又称成矿元素,因为许多金属矿物都是氧化物或硫化物。本族元素价层电子构型为  $ns^2np^4$ ,可能表现的氧化态为  $-2, 0, +2, +4, +6$ 。在氧和硫生成的所有共价化合物中,价层电子倾向全部参加成键。如果有的价电子没有参加成键,便以孤电子对的形式出现。本族元素从硒到钋的很多性质都相似于氮族、碳族、硼族,从而体现了惰性电子对效应的影响。

氧族元素与电正性略小的金属化合时,主要形成共价型化合物;与碱金属、碱土金属形成二元化合物时,则离子性较强,但稳定性随氧、硫、硒、碲、钋依次减小;与电正性小于碱土金属的金属形成化合物时,总是形成具有大分子结构的晶态化合物,如许多氧化物都可以认为是  $O^{2-}$  的六方密堆积,氧化物中的另一种元素占据四面体空隙或八面体空隙。硫化物的结构一般较为复杂,其余元素的化合物结构更像是合金。

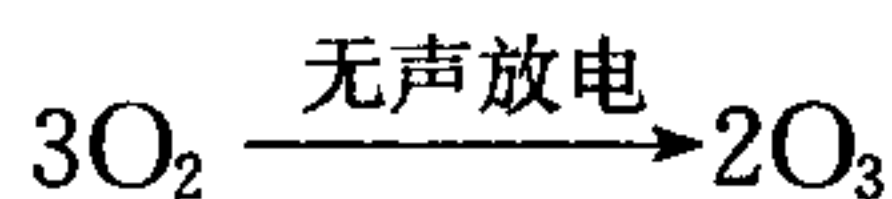
在共价化合物中,氧、硫都能形成  $p\pi$  键。硫及其以下各元素,由于在价轨道中还有  $d$  空轨道,因此在它们形成的  $\pi$  键中有的含有  $d\pi$  成分,如一些含氧酸根结构中,中心原子和氧形成了  $p-d\pi$  键。与氮族、碳族某些元素相似的是,在一些物种中也可能存在离域  $\pi$  键。

本族元素原子也都有成链作用。其中以硫最突出,表现在单质从  $S_8$  到  $S_2$  结构,以及以此结构为基础的其他化合物中。

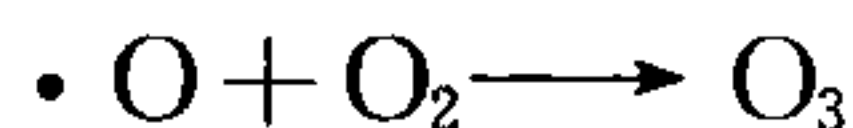
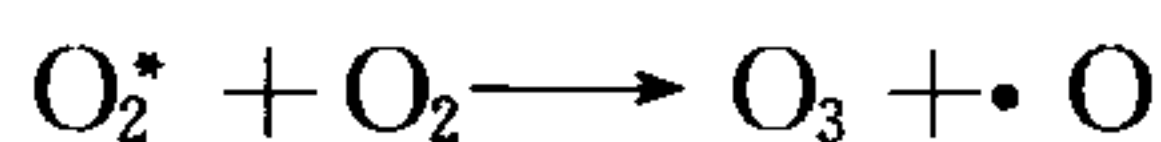
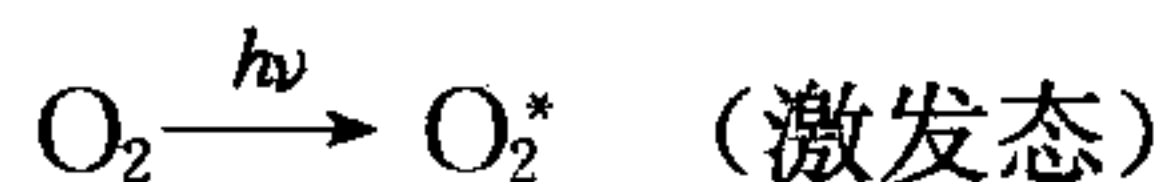
本族元素重点是氧、硫单质及其化合物。氧的单质中,有如下的反应



或

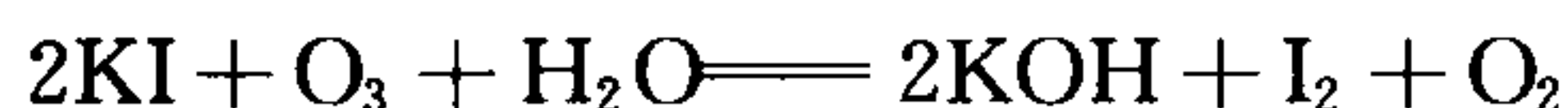


对于第一个反应的机理,我们可以这样解释

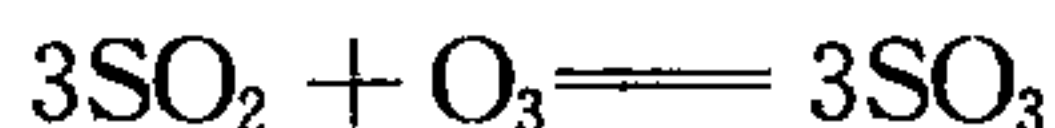


在地球的高空大气层中存在有臭氧,最大浓度出现在离地球约 25 km 处。由于臭氧在 290 nm 附近有一个很强的吸收带,所以这层臭氧起着过滤器的作用,使地球表面免受过多的有害辐射。上层大气中某些痕量组分,如氮的氧化物、氟里昂等,可作为  $O_3$  分解的催化剂。臭氧作氧化剂时,多数是 3 个氧原子中只有 1 个氧被“利用”,如





少数情况下,所有的氧从反应式中看似乎皆被“利用”,如



但这种现象的出现是因为方程式仅仅被用来表示还原剂的最终氧化产物,实际机理并非如此简单。

$\text{H}_2\text{O}_2$  是实验室中常用的氧化剂,  $\text{H}_2\text{O}_2$  有还原性。  $\text{H}_2\text{O}_2$  参与的反应类型可分为氧化还原反应、过氧基的转移、酸碱反应和配位反应等。实际使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  时要注意其稳定性。

大部分元素都能生成氧化物(除一些稀有气体外),并且都能处于其最高氧化态(氟除外)。这里所说的氧化物是指氧以单个原子形式被结合而形成的离子型或共价型的氧化物。过氧化物及超氧化物、二氧基盐等不属此列。所谓离子型与共价型氧化物只是一种大致的分类,事实上,这两种类型有时难以区分。现将这两种类型的氧化物加以整理,见下表。

#### 离子型氧化物

类型	举 例
$\text{M}_2\text{O}$	碱金属氧化物
$\text{MO}$	碱土金属氧化物, $\text{M}=\text{Cd}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$
$\text{M}_2\text{O}_3$	$\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$ , III B 及镧系元素
$\text{MO}_2$	$\text{M}=\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ti}, \text{V}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}$
$\text{MO}_3$	$\text{ReO}_3, \text{MoO}_3, \text{WO}_3, \text{CrO}_3$
$\text{M}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Pb}_3\text{O}_4, \text{Mn}_3\text{O}_4$

#### 共价型氧化物

元素类型	结构类型	举 例
非金属	简单分子	卤素, $\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{N}, \text{P}, \text{C}$ 的氧化物
	大分子	$\text{B}, \text{Si}, \text{Mo(VI)}, \text{W(VI)}$ 等的氧化物
金属	18 电子金属	$\text{Ag}_2\text{O}, \text{Cu}_2\text{O}$
	18+2 电子金属	$\text{PbO}, \text{SnO}$
	8 电子金属离子的高氧化态	$\text{Mn}_2\text{O}_7, \text{CrO}_3, \text{RuO}_4, \text{OsO}_4$

有关这两大类氧化物的一些重要结构特点,我们已在有关章节中作了说明。氧化

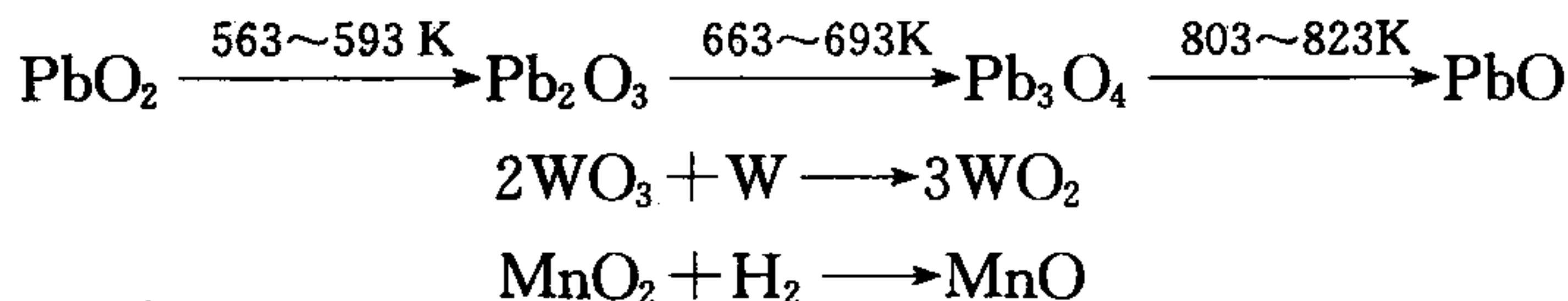
物的一般合成方法是：

(1)单质在空气或纯氧中被氧化，一般可以得到其常见氧化态的氧化物，在有限氧气条件下，可得到较低氧化态的氧化物。

(2)氢氧化物或含氧酸盐(如碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、硫酸盐等)的热分解。

(3)某些单质元素如 Sn、Ge 等被硝酸氧化。

(4)高氧化态热分解或被还原剂还原，例如



氧化物的溶解性、颜色、熔点、电磁性、酸碱性及氧化还原性等都是一些较为重要的性质。

硫和氧的一个不同之处是，具有多种氧化态的元素在其形成硫化物时，往往显示较低的氧化态。硫化物中硫的含氧化合物和难溶的金属硫化物是重点内容。因为金属硫化物的溶解性是研究硫化氢系统分析方法的基础；硫的含氧化合物包括：两种氧化物(SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub>)及对应的含氧酸、硫代酸及其盐，一些重要的含氧酸衍生物。它们各自所表现出的氧化性、还原性、水解性、配位性等，在无机化学、分析化学、有机化学等方面都有着特殊的意义。

## 9.4 卤 素

卤素原子都具有接受或共享电子，形成相应的稀有气体结构的强烈倾向，所以它们通常以简单负一价阴离子或以共价键形成化合物。在形成共价键时，它们的表现有所不同，对于 Cl、Br、I 因其含有 d 轨道，所以它们在成键时，除形成 σ 键外，还可能形成含有 dπ 成分的键。

卤素单质及化合物在族内的相似性表现得最为完美。

本族离子键成分大的卤化物，如碱金属卤化物，很多性质与其晶格能大小有关。共价成分不可以被忽视的金属卤化物，特别是电荷高、半径小或变形性较大的金属离子所构成的卤化物，在讨论它们的性质时，要从两方面考虑：一是热力学原理，如高卤化物的热稳定性，二是法扬斯规则。

共价化合物中氢卤酸、氧化物、含氧酸及其盐、卤素互化物、多卤离子、拟卤素、稀有气体卤化物等，都是值得注意的内容。在结构上，要求用 VB 法和 VSEPR 方法回答问题。它们的氧化还原反应是本族元素化学的重点。

卤素原子及卤离子具有丰富的价电子,所以它们给出电子的能力很强,在配位化学中有着特殊的意义,存在下面两种类型化合物:

一类如  $\text{FeF}_6^{3-}$ 、 $\text{CuCl}_4^{2-}$ 、 $\text{HgI}_4^{2-}$  等配位离子;

另一类如  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Re}_3\text{X}_9$  等含有卤桥键的化合物。

前者要求讨论配离子的结构和稳定性问题,后者一般只关心其结构特征。

如上所述,氧化还原反应也是本族的重点,这是因为单质的性质和制备主要是通过氧化还原反应来体现;含氧酸及其盐所表现的性质也是通过氧化还原反应来体现的;本族元素的相似性极好,这也可以通过氧化还原反应来体现。从氧化态来看,卤族元素都能呈现从-1到+7各氧化态(F只有0与-1氧化态),这使卤族元素的氧化还原反应条件和产物显得极为重要。例如我们比较清楚  $\text{OCl}^-$  作氧化剂时,酸性条件下产物是  $\text{Cl}_2$ ,碱性条件下却是  $\text{Cl}^-$ ;又知道它加热歧化生成  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$ 。为了掌握这类看似复杂,却有着规律可循的问题,我们一定要仔细推敲卤族元素在酸、碱条件下的电势图。卤族元素的氢化物较为单纯,由氢键或分子间作用力可以理解它们的物理性质的变化规律,由键能等热力学参数可理解它们的稳定性和酸性强弱等。此外,无水卤化物的制备原理和方法,是无机制备中较为重要内容。本族元素以及一类称为假卤素的原子团,在环境化学中有很大的影响。关于这些内容,应通过与相应的卤素及其化合物相比较来掌握。

## 例 题

**【例 1】**简要叙述碳族元素(除碳外)高纯单质的提取方法和过程。

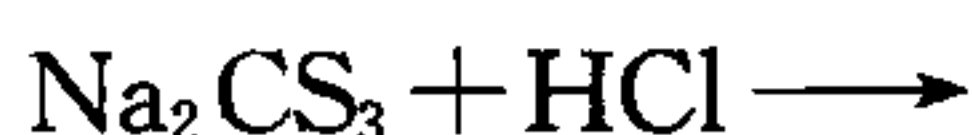
**解答** 硅和锗基本一样,都可以通过先生成它们的氯化物,再将氯化物分级蒸馏纯化,然后水解成氧化物,最后用氢气还原,由此获得粗产品。粗产品通过区域熔融,精炼得超纯单质。锡和铅一般是用碳还原其氧化物。进一步提纯的常用有效方法是把金属溶于酸,然后再电解冶炼,制得高纯金属。

**【例 2】**试叙述硅酸盐结构中硅氧四面体联结的形式与硅氧比的关系。

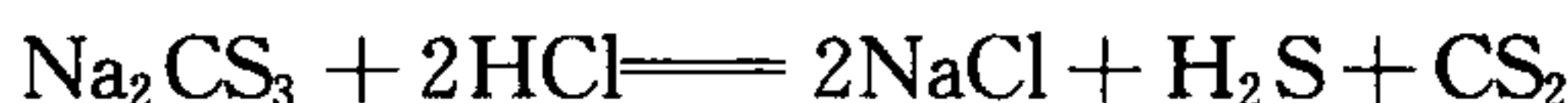
**解答** 硅氧比为 1:4,一定为单个硅氧四面体。硅氧比为 1:3,一定为硅氧四面体共一个顶点的氧原子联结成环状或一维无限长链。硅氧比为 2:5,一定为硅氧四面体共三个顶点氧原子联结成为层状。硅氧比为 1:2,一定为硅氧四面体共所有顶点氧原子联结成为空间骨架结构。

**【例 3】**比较  $\text{CO}_2$  和  $\text{CS}_2$  的结构和性质并完成下列反应





**解答** 均为线形的非极性分子,化学性质相似,CS<sub>2</sub> 能被氧化。上述反应方程式为



**【例 4】** 在制备 SnO 时,为什么要在惰性气氛中进行,并且温度不得超过 500 °C?

**解答** 在惰性气氛中进行是为了防止 SnO 进一步被氧化成 SnO<sub>2</sub>,如果温度超过 500 °C,则 SnO 会发生歧化,即  $2\text{SnO} \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{SnO}_2$

**【例 5】** 用反应方程式表示 PbO<sub>2</sub> 具有两性性和强氧化性。

**解答** 酸性:  $\text{PbO}_2 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$

或  $\text{PbO}_2 + 2\text{CaO} \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{PbO}_4$

碱性:  $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \xrightarrow{\text{冷却}} \text{PbCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

强氧化性:  $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

**【例 6】** 解释下列实验条件或现象:

(1)在用气瓶法检出 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 时,气瓶的滴管内为什么吸入 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液而不吸入澄清的石灰水?

(2)用 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 溶液检出 Pb<sup>2+</sup>,为什么只能在弱酸或弱碱性介质中进行?

(3)某人做实验时,发现 SnS 被 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液溶解,你认为可能的原因是什么?如何证明你的判断是正确的?

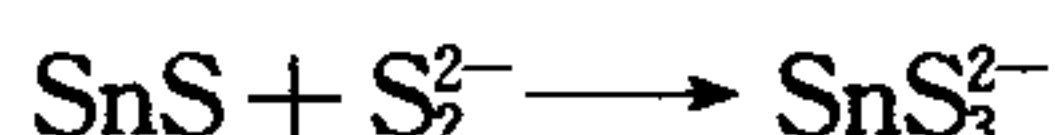
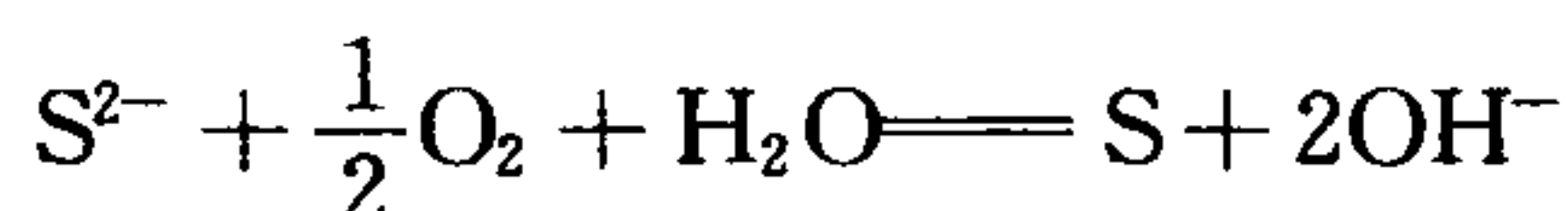
**解答** (1)因为生成的少量 CaCO<sub>3</sub> 能溶于含有过量 CO<sub>2</sub> 的水中,生成 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

(2)PbCrO<sub>4</sub> 既溶于酸又溶于碱

溶于酸时:  $2\text{PbCrO}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Pb}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

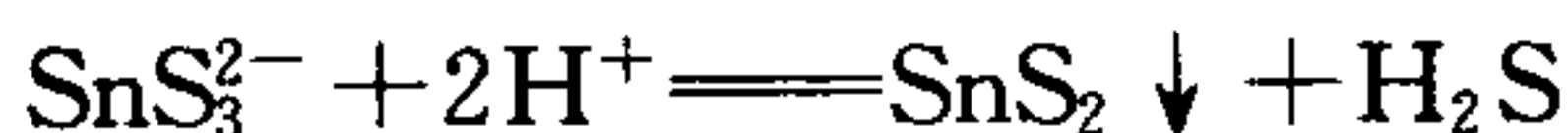
溶于碱时:  $\text{PbCrO}_4 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + \text{CrO}_4^{2-}$

(3)可能是 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 溶液搁置时间太长了,发生了如下的反应





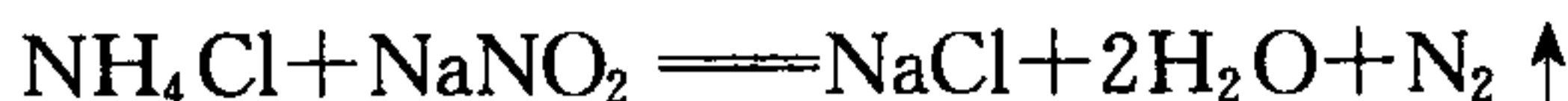
只要把溶解了的 SnS 溶液进行酸化, 出现浑浊, 证明有  $\text{SnS}_3^{2-}$  存在



从而可以说明所设想的原因是正确的。

**【例 7】** 列举 3 类实验室中制取氮气的反应并写出相应的反应方程式。

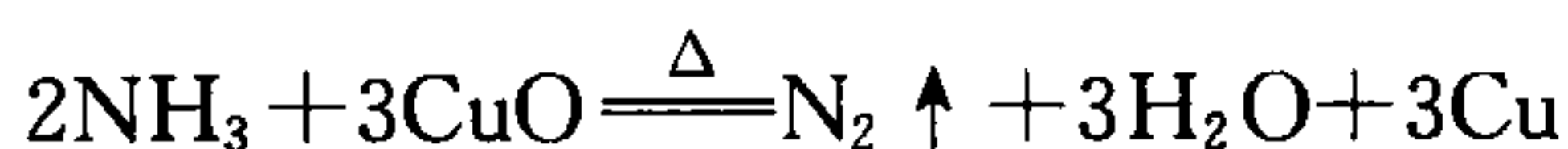
解答 (1) 利用饱和的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NaNO}_2$  溶液反应



(2) 某些氧化性含氧酸铵盐的热分解



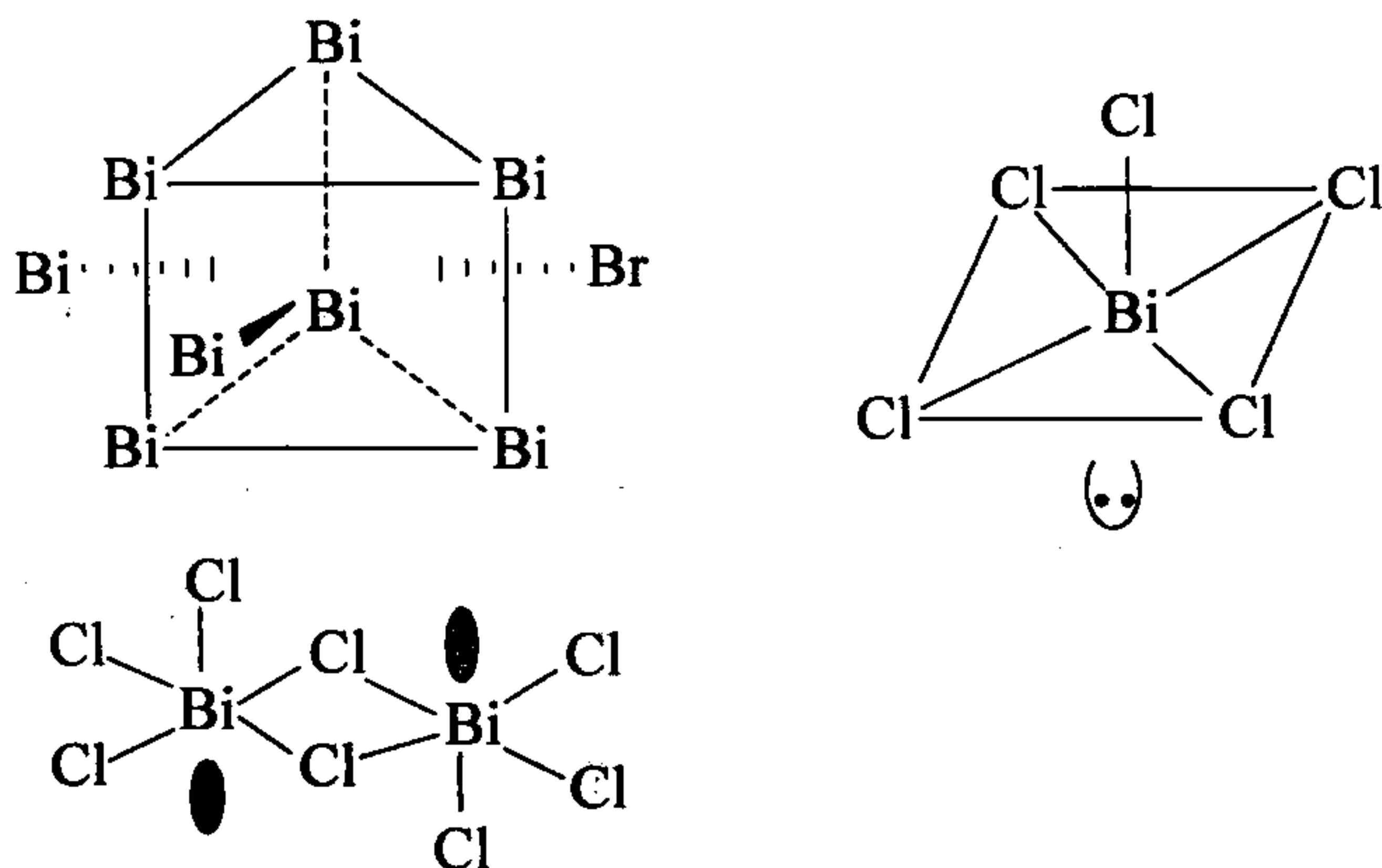
(3) 氨被氧化



**【例 8】** 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。

解答  $(\text{Bi}_9^+)_2(\text{BiCl}_5^-)_4(\text{Bi}_2\text{Cl}_8^-)$

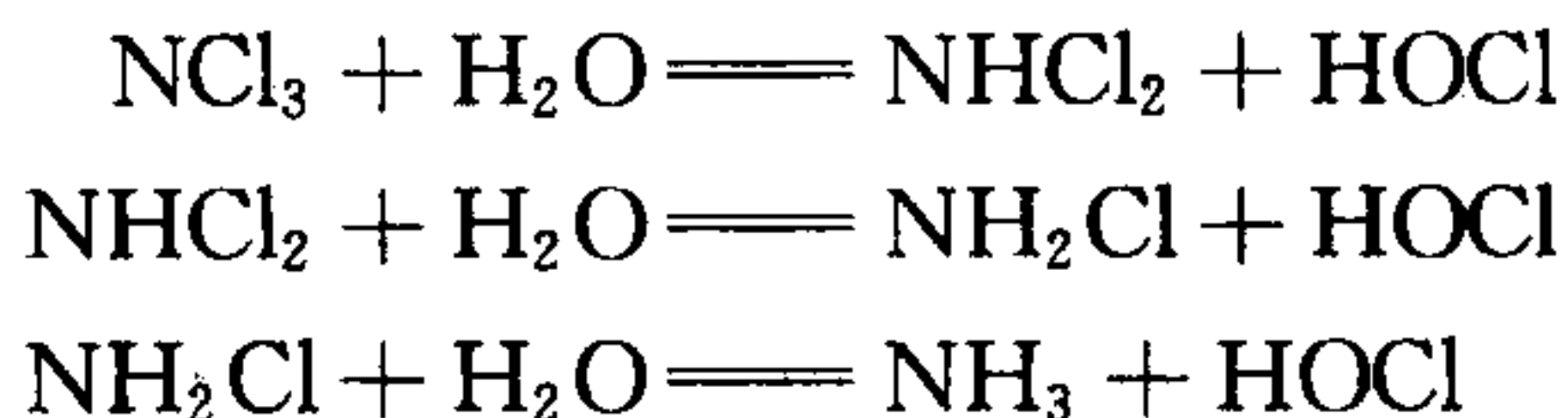
即  $x=2, y=4, z=1$   $a=5+, b=2-, c=2-$



**【例 9】** 为什么  $\text{NF}_3$  和  $\text{NCl}_3$  都是三角锥型分子, 而  $\text{NF}_3$  比  $\text{NCl}_3$  稳定,  $\text{NF}_3$  不易水解而  $\text{NCl}_3$  却容易水解?

解答  $\text{NF}_3$  与  $\text{NCl}_3$  都属于  $\text{AB}_3\text{E}$  型, 所以 N 原子采取  $\text{sp}^3$  杂化, 由于分子的中心原子上有一对孤电子对, 所以它们都是三角锥型分子。因为 N—F 键能比 N—Cl 键能大, 所以  $\text{NF}_3$  比  $\text{NCl}_3$  要稳定得多。虽然它们都是三角锥形分子, 因氟的电负性很大, 强烈地吸引着孤对电子,  $\text{NF}_3$  中 N 原子不能作为电子对给予体, 不是路易斯碱; 而  $\text{NCl}_3$  中 Cl 原子有 3d 空轨道,  $\text{H}_2\text{O}$  分子中氧原子可以作为配位原子与 Cl

原子结合,再断开 N—Cl 键,形成 HOCl 而不断发生水解,最后产物为 NH<sub>3</sub> 与 HOCl。



**【例 10】**比较 PH<sub>3</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的性质。

**解答** PH<sub>3</sub> 中的 P—H 键角比 NH<sub>3</sub> 中的 N—H 键角小,PH<sub>3</sub> 分子极性小,PH<sub>3</sub> 的碱性或给电子性比 NH<sub>3</sub> 弱。基于键能大小的原因,PH<sub>3</sub> 比 NH<sub>3</sub> 的还原性强。在形成金属配位化合物时,由于 P 原子有空的 3d 轨道,所以 PH<sub>3</sub> 和中心金属离子(原子)可以形成反馈 π 键,增加了配合物的稳定性。

**【例 11】**在高温下磷酸对许多金属呈现活泼性,主要表现的是磷酸的什么性质?

**解答** 磷酸在高温下表现氧化性。

**【例 12】**简述磷硫化合物的制备方法和结构特点。

**解答** 当将磷和硫放在一起加热到高于 100 °C 时,根据反应物的相对配比量的不同,可以产生四种不同的产物:P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>、P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>、P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>、P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>,它们的结构都是以 P<sub>4</sub> 的结构为基础:

P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>:有 3 个 P—S—P“桥”;

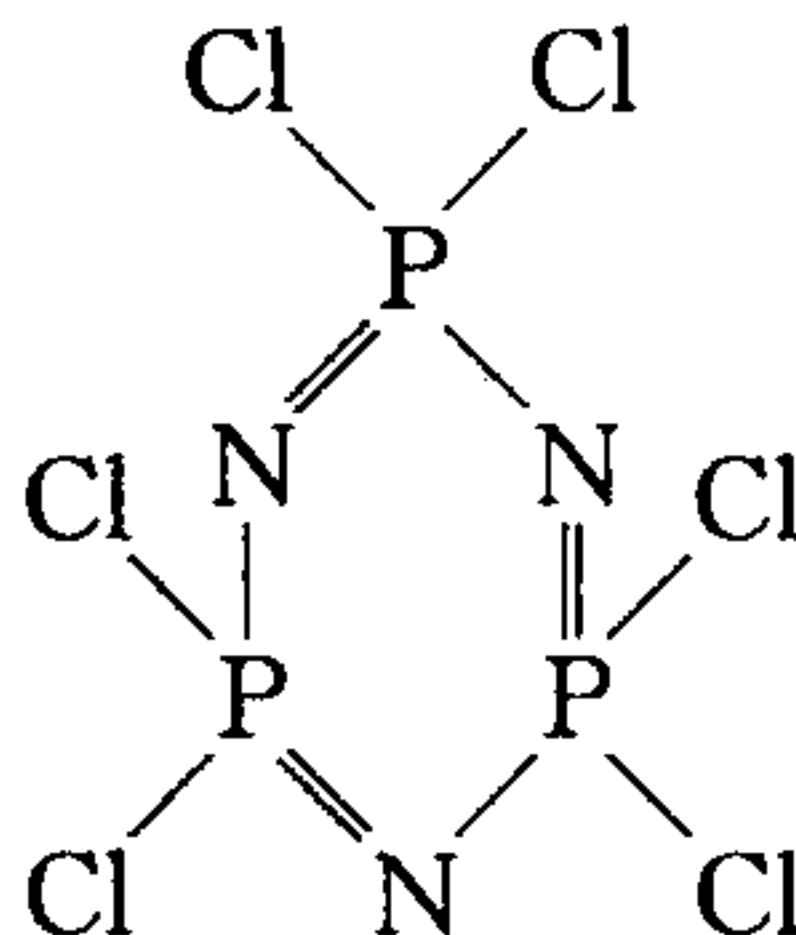
P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>:有 4 个 P—S—P“桥”,其中一个磷原子顶端双键联结着一个硫原子;

P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>:有 5 个 P—S—P“桥”,其中两个磷原子顶端双键联结着硫原子;

P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>:形同 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>。(当然 S 原子也可以在端基位置与 P 原子连接,形成同分异构体。)

**【例 13】**画出(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 的结构式,用价键理论讨论 N、P 在其中的成键情况,指出此分子中氯原子的性质。什么叫“无机橡胶”? 什么叫“磷氮烯高分子”?

**解答** (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 结构式为



P 原子采取 sp<sup>3</sup> 杂化,和周围形成四个 σ 键,还有 1 个电子激发到 3d 轨道中。或者这样认为,p 原子采取 sp<sup>3</sup> 杂化,它与 2 个 Cl 原子与 1 个 N 原子形成 3 个 σ 键,与

另 1 个 N 原子形成  $\sigma$  配键。反过来,与磷原子形成  $\sigma$  配键的 N 原子采取  $sp^2$  杂化,未参与杂化的 p 轨道上的 1 个电子占有磷原子的 3d 空轨道,形成 d-p $\pi$  键。

N 原子采取  $sp^2$  杂化,和周围两原子形成两个  $\sigma$  键,N 原子上还有一对孤对电子,剩余的 1 个电子在 p $\pi$  轨道上。

P 原子的 d $\pi$  轨道和 N 原子的 p $\pi$  轨道组成多中心离域  $\pi$  轨道。

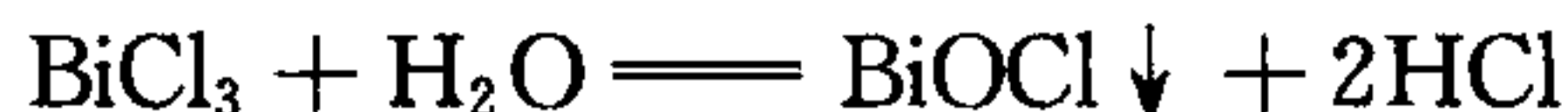
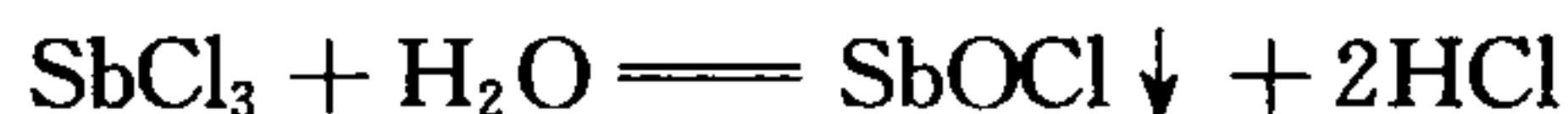
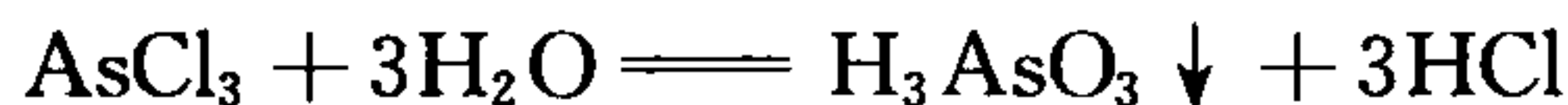
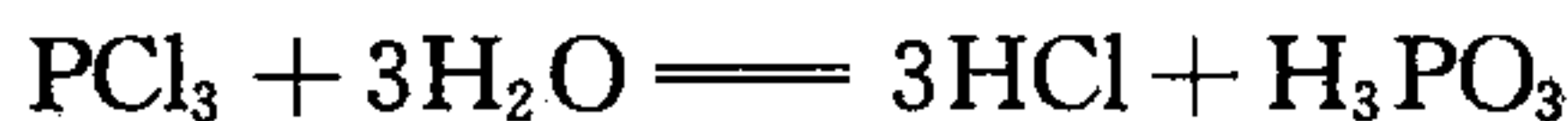
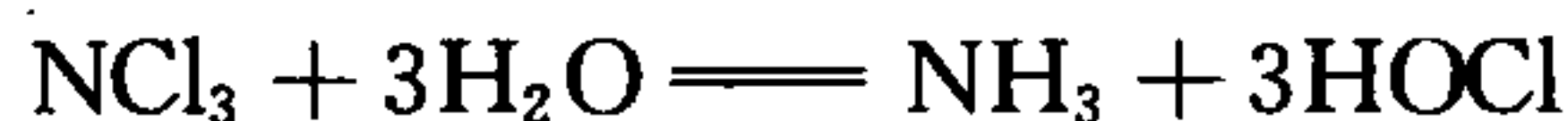
Cl 原子不参与多中心键的形成,表现特别活泼,易水解,易被取代。

$(N\text{PCl}_2)_n$  高聚物的机械性质类似于橡胶,故称它为无机橡胶。

$(N\text{PCl}_2)_n$  中 Cl 原子被—NHR 基取代后的物质叫做磷氮烯高分子。

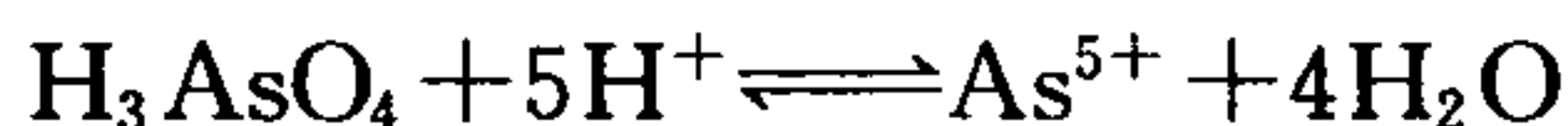
**【例 14】** 写出  $\text{NCl}_3$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{BiCl}_3$  的水解方程式。

**解答**



**【例 15】** 为什么要在高浓度的盐酸中制备  $\text{As}_2\text{S}_5$ ?

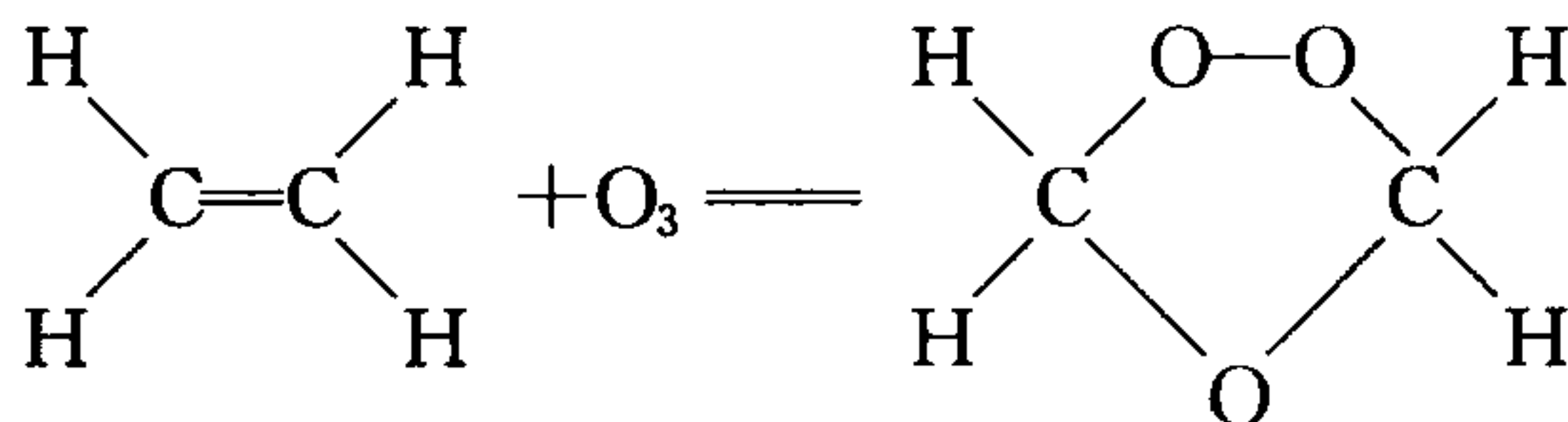
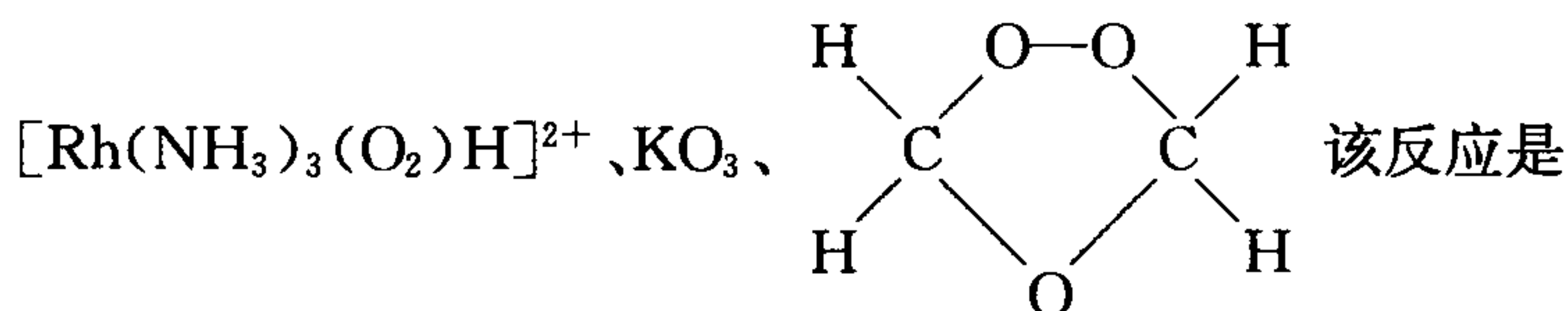
**解答** 盐酸提供了酸性介质。之所以要在高浓度酸性条件下反应,因为反应中存在如下的平衡



高酸性有利于平衡向右移动,从而生成  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,反之不利于  $\text{As}_2\text{S}_5$  生成。另外酸度偏低(中等浓度)则能发生  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ ,即有利于  $\text{As}_2\text{S}_3$  的生成。

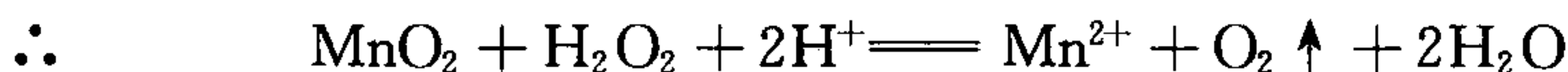
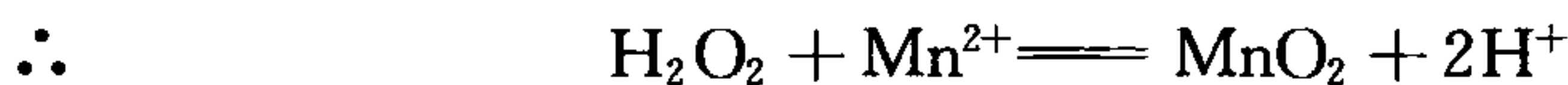
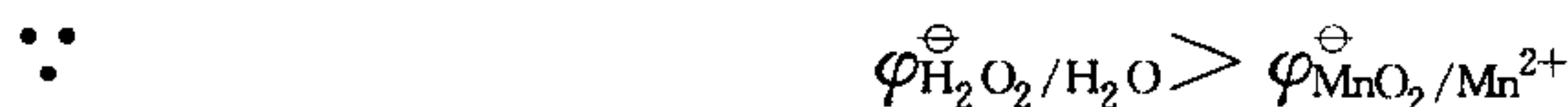
**【例 16】** 分别举出以  $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{O}_2^{2+}$  离子组成的化合物、 $\text{O}_2$  与某些过渡金属配位生成的加合物、以  $\text{O}_3$  为基础组成离子化合物和双键的加合物各一例。

**解答** 所举实例依次是  $\text{KO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ 、



**【例 17】** 试分析  $\text{Mn}^{2+}$  可催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的机理。

解答



【例 18】某液体物质 A,其结构与性质类似  $\text{CO}_2$ ,它与  $\text{Na}_2\text{S}$  反应生成化合物 B,B 遇酸能产生恶臭有毒的气体 C 及物质 A,C 可使湿醋酸铅试纸变黑。在  $\text{MnCl}_2$  催化下 A 与  $\text{Cl}_2$  可得一不能燃烧的溶剂物质 D;A 与氧化二氯作用,生成极毒气体 E 和透明液体 F,试确定从 A 到 F 各代表何种物质。

解答 A: $\text{CS}_2$ ; B: $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ; C: $\text{H}_2\text{S}$  D: $\text{CCl}_4$ ; E: $\text{COCl}_2$ ; F: $\text{SOCl}_2$

【例 19】无水硫酸中存在有哪些物种?

解答 可能存在  $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ 、 $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ 。

【例 20】由硫酸盐构成的矾通常有两种形式,它们分别为( )、( )。

解答  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

【例 21】为什么不宜采用高温浓缩的办法来获得  $\text{NaHSO}_3$  晶体?

解答 因为  $2\text{NaHSO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

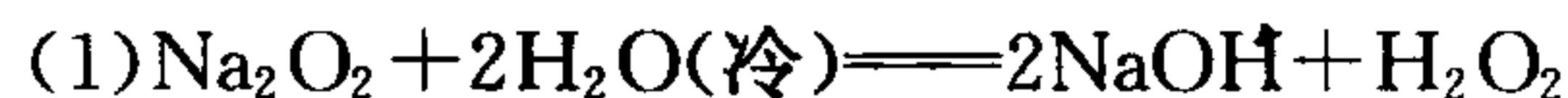
【例 22】用纯  $\text{Na}_2\text{S}$  制备硫代硫酸钠时,如果所得产品呈黄色,其原因何在?

解答 主要是产品中混有 S。其原因:一是通入过量  $\text{SO}_2$  致使  $\text{pH} < 7$ ;二是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量少了,致使产生的 S 不能完全被  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  吸收。

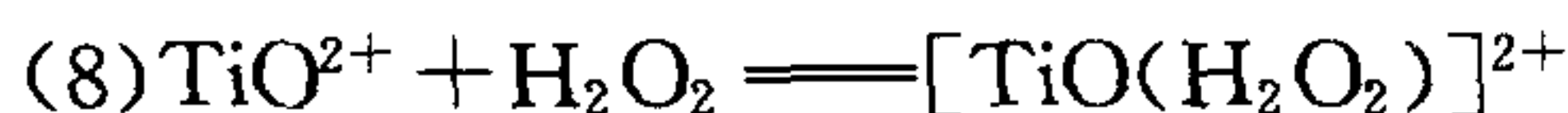
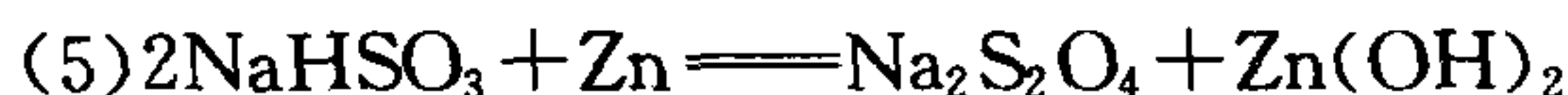
【例 23】试写出下列各反应的化学方程式:

- (1)  $\text{Na}_2\text{O}_2$  与过量冷水作用;
- (2) 几滴热水滴在  $\text{Na}_2\text{O}_2$  固体上;
- (3) 电解硫酸和硫酸铵的混合溶液;
- (4) 将难溶于水和酸的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变成可溶性硫酸盐;
- (5) 无氧条件下,Zn 粉还原酸式亚硫酸钠溶液;
- (6) 将  $\text{SeO}_2$  溶于水,然后通  $\text{SO}_2$  气体。
- (7) 用盐酸酸化多硫化铵溶液;
- (8) 在中等酸度的钛(IV)盐溶液中,加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

解答





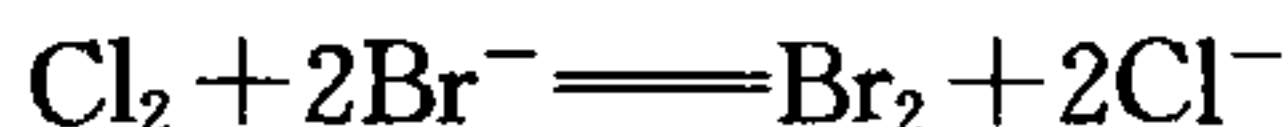


**【例 24】**  $\text{F}_2$  的化学性质极为活泼,为什么电解  $\text{KHF}_2$  时可用  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$  及其合金作电解槽?

**解答** (1)因为在电解槽表面生成这些金属氟化物致密、难溶(熔),从而保护内部不再受  $\text{F}_2$  的腐蚀。

**【例 25】** 简述工业上从海盐卤水中提取溴的过程。

**解答** (1)将氯气通入卤水中



(2)用空气吹出  $\text{Br}_2$  并用碳酸钠溶液吸收



(3)用硫酸酸化



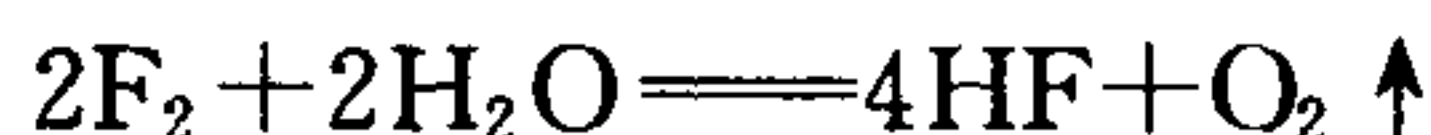
(4)蒸馏纯化。

**【例 26】** 写出  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{OCN}^-$  等离子还原能力从小到大的顺序。

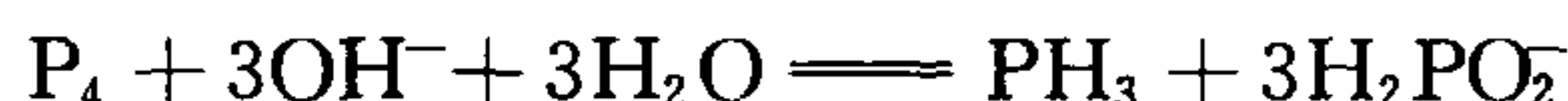
**解答**  $\text{F}^- < \text{OCN}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$

**【例 27】** 简述非金属单质和水(或碱)反应的类型。

**解答** (1)最活泼非金属与水反应,放出  $\text{O}_2$

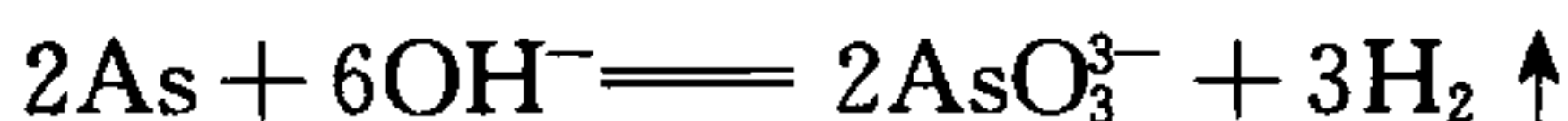


(2)在水或碱中比较活泼非金属单质发生歧化反应:



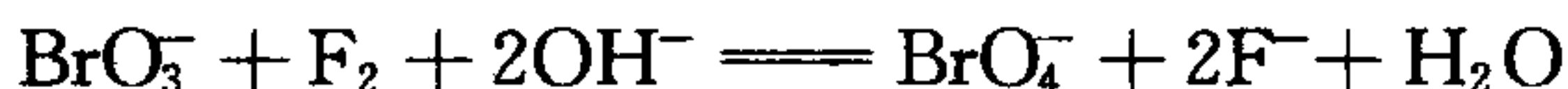
(3)不活泼非金属与碱反应,放出  $\text{H}_2$



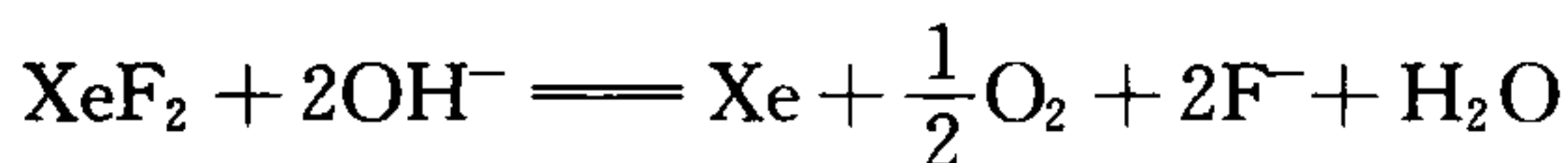


**【例 28】**用溴酸盐分别与强氧化剂  $\text{F}_2$ 、 $\text{XeF}_2$  作用,制备高溴酸盐,试讨论它们在酸碱条件下的反应。

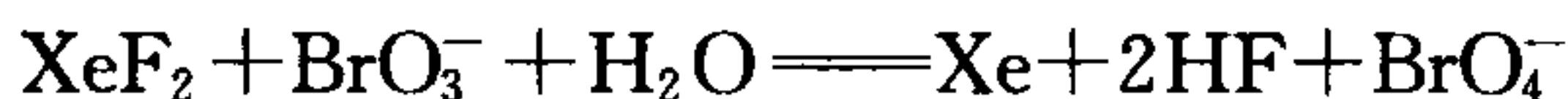
**解答** 无机制备中凡处于高氧化态且具有强氧化能力的物种都应在碱性介质中通过低氧化态物种而获得,所以用  $\text{F}_2$  作氧化剂应在碱性介质中进行



但  $\text{XeF}_2$  在碱性溶液中迅速水解

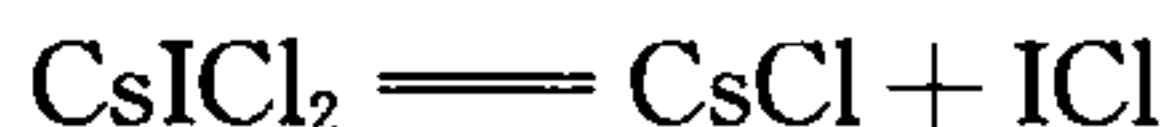


在酸性介质中氧化能力很强且不易水解,故宜用它在酸性介质中作氧化剂



**【例 29】** $\text{CsICl}_2$  热解的产物应是什么? 为什么?

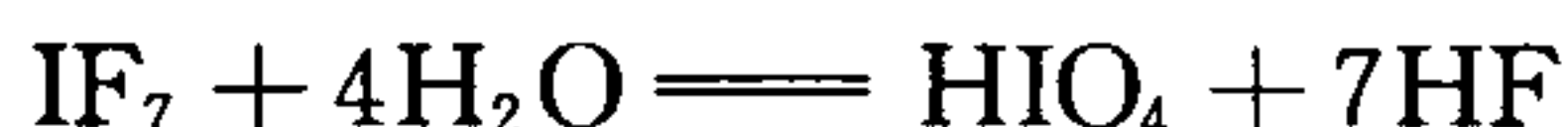
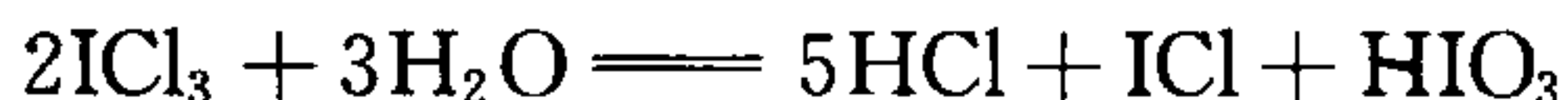
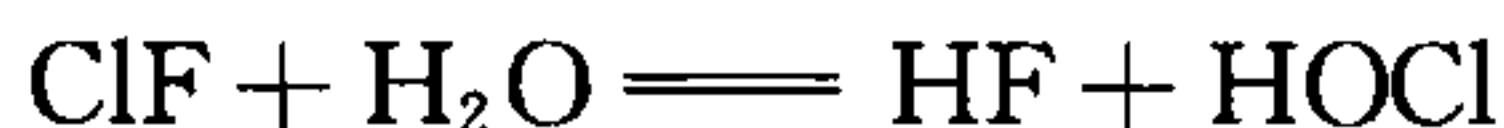
**解答**  $\text{CsICl}_2$  热解反应为



这主要是由于  $\text{CsCl}$  晶格能比  $\text{CsI}$  晶格能大所致。

**【例 30】**写出  $\text{ClF}$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{ICl}_3$ 、 $\text{IF}_5$ 、 $\text{IF}_7$  的水解方程式。

**解答**

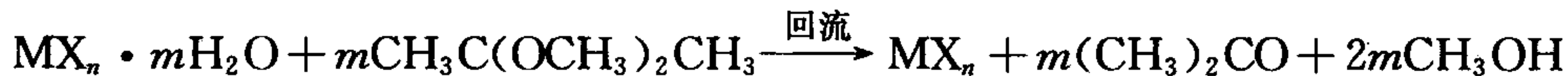
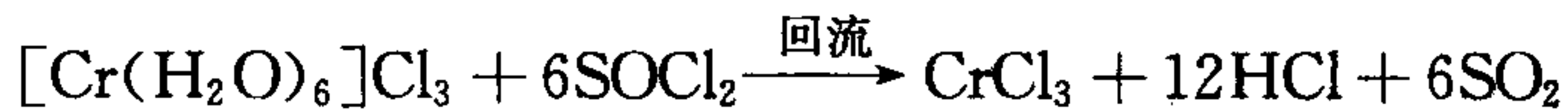


**【例 31】**总结无水卤化物的制备方法。

**解答** (1)在氯化氢气氛中加热脱水;

(2)在氯化铵存在下加热脱水;

(3)用脱水剂如氯化亚砷,2,2-二甲氧基丙烷。



然后在减压下加热以赶走溶剂等。

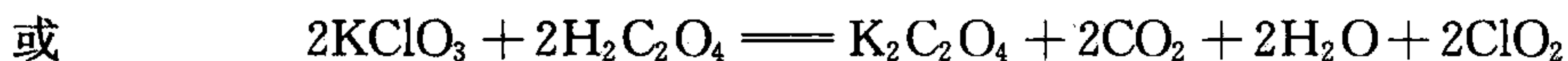
**【例 32】**奇电子化合物一般有哪些性质?  $\text{ClO}_2$  高度活泼,主要体现什么样的分子结构特点? 安全制备或操作  $\text{ClO}_2$  的必要措施是什么? 工业中  $\text{ClO}_2$  的最佳制备方法是什么?

**解答** 奇电子化合物具有高的反应活性,易聚合,呈现颜色等性质。

ClO<sub>2</sub> 的高活性就是体现了 ClO<sub>2</sub> 分子是奇电子化合物的结构特点。

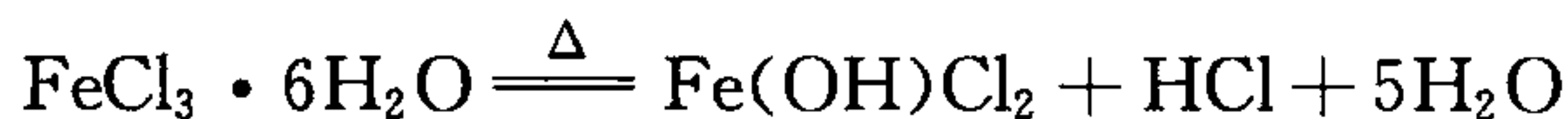
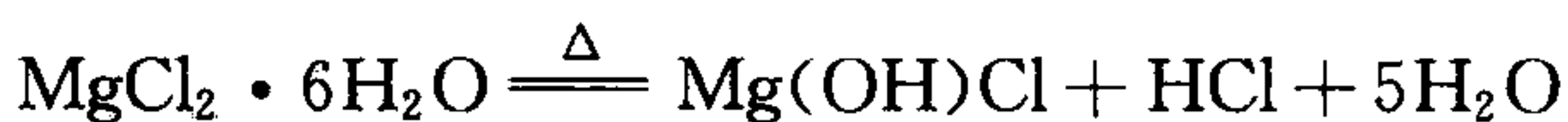
安全措施是用空气或 CO<sub>2</sub> 气体去稀释它。

最佳制备方法是用草酸还原氯酸钾



**【例 33】** 写出 BeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 脱水的反应方程式。

**解答**



**【例 34】** 在酸性条件下 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反应,若 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 过量,IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原产物是什么? 若 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 过量,IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原产物又是什么?

**解答** 前者是 I<sub>2</sub>,后者是 I<sup>-</sup>。

## 习 题

### 一、选择题

- 关于单质硅,(1)能溶于盐酸中;(2)能溶于硝酸中;(3)能溶于氢氟酸中;(4)能溶于由氢氟酸和硝酸组成的混酸中。  
以上结论中正确的是( )。  
(A) (1) (B) (1)、(2) (C) (3) (D) (4)
- 下列灭火器中,适用于扑灭电器失火的是( )。  
(A) CO<sub>2</sub> 灭火器 (B) CCl<sub>4</sub> 灭火器 (C) 泡沫灭火器 (D) 干粉灭火器
- 下列离子中 p-dπ 键最强的是( )。  
(A) SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> (B) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (C) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (D) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>
- 下列化合物中,在结构和性质上同 CO<sub>2</sub> 最相似的是( )。  
(A) CS<sub>2</sub> (B) N<sub>2</sub>O (C) SO<sub>2</sub> (D) ClO<sub>2</sub>
- 下列物质中,常可用来掩蔽 Fe<sup>3+</sup> 的是( )。

- (A)  $\text{Cl}^-$                       (B)  $\text{I}^-$                       (C)  $\text{SO}_4^{2-}$                       (D)  $\text{PO}_4^{3-}$
6. 下列给电子能力最小的是( )。
- (A)  $\text{PH}_3$                       (B)  $\text{AsH}_3$                       (C)  $\text{SbH}_3$                       (D)  $\text{BiH}_3$
7. 下列碱性递减顺序正确的是( )。
- (A)  $\text{NH}_3, \text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_2\text{NH}_2, \text{NF}_3$                       (B)  $\text{NH}_3, \text{NH}_2\text{NH}_2, \text{NH}_2\text{OH}, \text{NF}_3$   
(C)  $\text{NH}_3, \text{NF}_3, \text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_2\text{NH}_2$                       (D)  $\text{NH}_3, \text{NF}_3, \text{NH}_2\text{NH}_2, \text{NH}_2\text{OH}$
8.  $\text{NO}_2, \text{NO}_2^-, \text{NO}_2^+$  键角大小关系正确的是( )。
- (A)  $\text{NO}_2 > \text{NO}_2^- > \text{NO}_2^+$                       (B)  $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2 > \text{NO}_2^-$   
(C)  $\text{NO}_2^- > \text{NO}_2 > \text{NO}_2^+$                       (D)  $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2^- > \text{NO}_2$
9. 下列化合物中,热稳定性最高的是( )。
- (A)  $\text{NaN}_3$                       (B)  $\text{AgN}_3$                       (C)  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$                       (D)  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$
10. 下列物质中,最不稳定的( )。
- (A)  $\text{KNO}_2$                       (B)  $\text{KNO}_3$                       (C)  $\text{NH}_4\text{NO}_2$                       (D)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
11. 最易和  $\text{Hg}^{2+}$  生成配离子的是( )。
- (A)  $\text{NH}_3$                       (B)  $\text{Cl}^-$                       (C)  $\text{Br}^-$                       (D)  $\text{I}^-$
12. 在  $\text{O}_2, \text{O}_2^-, \text{O}_2^{2-}, \text{O}_3, \text{O}_3^-$  中,下列说法正确的是( )。
- (A) 具有顺磁性的仅有  $\text{O}_2, \text{O}_2^-, \text{O}_3$                       (B) 具有顺磁性的仅有  $\text{O}_2^-, \text{O}_2^{2-}, \text{O}_3, \text{O}_3^-$   
(C) 具有逆磁性的仅有  $\text{O}_2^{2-}, \text{O}_3$                       (D) 具有逆磁性的仅有  $\text{O}_2, \text{O}_3^-$
13. 下列 III—V 族化合物中,估计禁带宽度最窄的是( )。
- (A)  $\text{BN}$                       (B)  $\text{AlP}$                       (C)  $\text{GaAs}$                       (D)  $\text{InSb}$
14. 下列氯的含氧酸中,氧化能力最强的是( )。
- (A)  $\text{HClO}$                       (B)  $\text{HClO}_2$                       (C)  $\text{HClO}_3$                       (D)  $\text{HClO}_4$
15. 废弃的  $\text{CN}^-$  溶液不能倒入( )。
- (A) 含  $\text{Fe}^{3+}$  的废液中                      (B) 含  $\text{Fe}^{2+}$  的废液中  
(C) 含  $\text{Cu}^{2+}$  的酸性废液中                      (D) 含  $\text{Cu}^{2+}$  的碱性废液中
16. 制备  $\text{NO}_2$  时,最好采用下列哪种物质热分解( )。
- (A)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$                       (B)  $\text{NaNO}_3$                       (C)  $\text{KNO}_3$                       (D)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
17. 在  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  的离解平衡中,  $\text{N}_2\text{O}_4$  的密度为  $D$ , 平衡时混合气体的密度为  $d$ , 压力为  $p$  时的平衡常数  $K_p$  是( )。
- (A)  $p \frac{4(D-d)^2}{D(d-2D)}$                       (B)  $p \frac{4(D-d)^2}{D(2d-D)}$   
(C)  $p \frac{(d-D)^2}{D(d-2D)}$                       (D)  $\frac{(d-D)^2}{D(2d-D)}$



18. 下列最不稳定的物质是( )。
- (A)  $\text{AsCl}_5$  (B)  $\text{SbCl}_5$  (C)  $\text{PCl}_5$  (D)  $\text{PCl}_3$
19. 在一未知溶液中加入硝酸和  $\text{AgNO}_3$  溶液有气泡冒出,而没有沉淀产生,可能存在的离子是( )。
- (A)  $\text{Cl}^-$  (B)  $\text{SO}_4^{2-}$  (C)  $\text{SO}_3^{2-}$  (D)  $\text{I}^-$
20. 欲赶掉水溶液中的  $\text{NO}_2^-$ ,应在溶液中加入( )。
- (A)  $\text{Na}^+$  (B)  $\text{NH}_4^+$  (C)  $\text{K}^+$  (D)  $\text{H}^+$
21. 如果在某试液中加入  $\text{NaOH}$  并加热后,有  $\text{NH}_3$  逸出,那么下列结论中完全正确的是( )。
- (A) 只有  $\text{NH}_4^+$  存在 (B) 只有  $\text{CN}^-$  存在  
(C) 没有  $\text{CN}^-$  存在 (D)  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CN}^-$  均可能存在
22. 下列物质中,有可能具有苯环状结构的是( )。
- (A)  $\text{B}_6\text{H}_{12}$  (B)  $(\text{BN})_3\text{H}_6$  (C)  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  (D)  $\text{As}_4\text{O}_{10}$
23. 下列化合物中,路易斯酸性最强的是( )。
- (A)  $\text{SiCl}_4$  (B)  $\text{AlCl}_3$  (C)  $\text{BF}_3$  (D)  $\text{BCl}_3$
24. 不断通  $\text{H}_2\text{S}$  气体,在水溶液中能全部被沉淀的一组离子是( )。
- (A)  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  (B)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$   
(C)  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  (D)  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$
25. 往硫化砷溶胶中加入下列试剂,胶体凝结效果最好的为( )。
- (A)  $\text{NaCl}$  (B)  $\text{CaCl}_2$  (C)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (D)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
26. 下列物质中是一元酸且有较强还原性的含氧酸是( )。
- (A)  $\text{HPO}_3$  (B)  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (C)  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (D)  $\text{H}_3\text{BO}_3$
27. 下列物质中能溶于硫化铵溶液的是( )。
- (A)  $\text{SnS}$  (B)  $\text{As}_2\text{S}_3$  (C)  $\text{PbS}$  (D)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$
28. 下列物质的水溶液易变成棕红色的是( )。
- (A)  $\text{Na}_2\text{S}$  (B)  $\text{AgNO}_3$  (C)  $\text{HBr}$  (D)  $\text{NH}_4\text{SCN}$
29. 下列物质中,氧化性最差的是( )。
- (A)  $\text{SO}_2$  (B)  $\text{SeO}_2$  (C)  $\text{SeO}_3$  (D)  $\text{TeO}_2$
30. 下列晶体中,易吸收  $\text{HCl}$  气体的是( )。
- (A)  $\text{NaCl}$  (B)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
(C)  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (D)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
31. 常见的分子筛成分中,  $\text{Si}/\text{Al}$  比越大,说法正确的是( )。
- (A) 耐酸性强,热稳定性差 (B) 耐酸性差,热稳定性差

- (C) 耐酸性强,热稳定性好 (D) 耐酸性差,热稳定性好
32. 下列分子筛中,孔径最大的为( )。
- (A) 4A(Na型) (B) 5A(Na型) (C) 5A(K型) (D) 5A(Ca型)
33. 在  $TlF_3$  和  $TlI_3$  化合物中,Tl 的氧化数分别为( )。
- (A) +3,+3 (B) +1,+1 (C) +3,+1 (D) +1,+3
34. 下列各物质中,不易发生聚合的是( )。
- (A)  $NO_2$  (B)  $ClO_2$  (C)  $AlCl_3$  (D)  $BH_3$
35. 下列化合物中,受热会发生爆炸的是( )。
- (A)  $NH_4ClO_4$  (B)  $Mg(ClO_4)_2$  (C)  $NaClO_4$  (D)  $FeClO_4$

## 二、填空题

1. Sn(II)与 Pb(II)相比,还原性强的是\_\_\_\_\_,它们在酸性介质中的还原能力比在碱性介质中\_\_\_\_\_。
2. 关于 N、P、As、Sb,能形成四面体单质分子的元素是\_\_\_\_\_;单质不形成同素异形体的元素是\_\_\_\_\_;它们的氢化物,给电子能力最弱的是\_\_\_\_\_;是质子接受体,也可以是质子的提供体的氢化物是\_\_\_\_\_; $CuSO_4$  作\_\_\_\_\_的解毒剂,砷、锑及其盐的无机解毒剂是\_\_\_\_\_;不存在五氯化物的元素是\_\_\_\_\_;最稳定的二元卤化物是\_\_\_\_\_;不与浓碱作用的单质是\_\_\_\_\_。
3. 既可以有石墨结构,也可以是金刚石结构的氮化物是\_\_\_\_\_。
4. 次氯酸钠氧化稀氨水制备联氨,为了抑制副反应,通常在加次氯酸钠同时加些\_\_\_\_\_,因为这些物质可以\_\_\_\_\_。
5.  $N_2O_4$  和有机溶剂混合物体系通常具有\_\_\_\_\_。在制备无水硝酸盐时,为了加快某些金属在  $N_2O_4$  中溶解速度,可以适当加些\_\_\_\_\_。
6. 在如下由 A 到 J 中挑选合适的填入括号内:
 

(A) $NO_2^-$	(B) $NO_2^+$	(C) NO	(D) $NO^+$	(E) $NO_3^-$
(F) $N_2H_4$	(G) $NH_3$	(H) $H_2N_2O_2$	(I) $N_2$	(J) $NF_3$

  - (1) \_\_\_\_\_ 是最强的还原剂;
  - (2) \_\_\_\_\_ 的构型是直线,它的路易斯结构键级为 2.0;
  - (3) \_\_\_\_\_ 是顺磁分子;
  - (4) \_\_\_\_\_ 可分解为  $N_2O$ ;
  - (5) \_\_\_\_\_ 为亲质子试剂,它是制备肼的原料;
  - (6) \_\_\_\_\_ 是所列异核分子或离子中键长最短的;
  - (7) \_\_\_\_\_ 是弯曲型离子。

7. 比较组成为  $M_2S_2O_x$  的三种盐, 它们各自符合下面所述的某些性质:

- (1) 阴离子以  $-O-O-$  键为特征;
- (2) 阴离子以  $S-S$  键为特征;
- (3) 阴离子以  $S-O-S$  键为特征;
- (4) 它是由酸式硫酸盐缩合而成;
- (5) 它是由酸式硫酸盐阳极氧化形成;
- (6) 它是由亚硫酸盐水溶液与硫反应形成;
- (7) 它的水溶液使溴化银溶解;
- (8) 它的水溶液与氢氧化物(MOH)反应生成硫酸盐;
- (9) 在水溶液中能把  $Mn^{2+}$  氧化成  $MnO_4^-$ 。

将  $x$  的正确数值填入下表中角标括号内, 并将上述各性质以序号填入相应盐的横栏内:

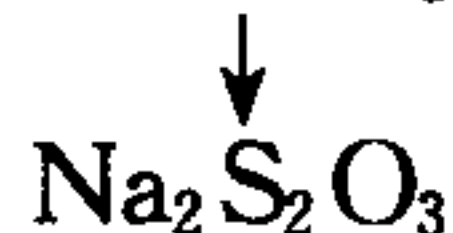
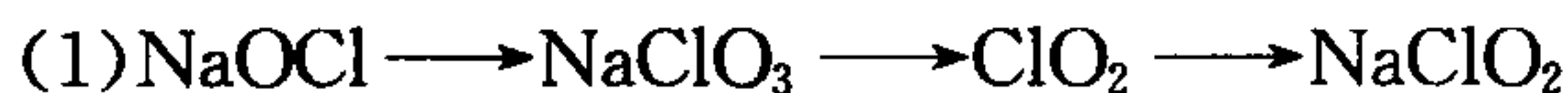
$M_2S_2O_{( )}$			
$M_2S_2O_{( )}$			
$M_2S_2O_{( )}$			

8. 下列气体或离子均能严重污染环境, 请采用相应办法予以吸收消除:

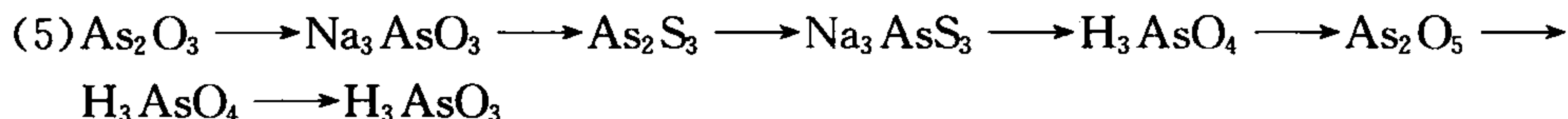
$Cl_2$ ,  $CO$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $HCl$ ,  $NO$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $H_2S$ ,  $CN^-$ 。

### 三、问题与计算

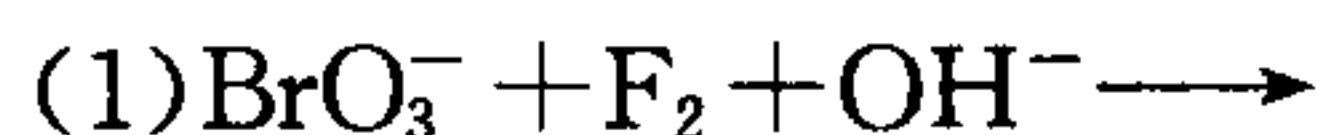
1. 用方程式表明物质的转化:



(4) 由  $H_2S$  制  $(SCN)_2$ , 由  $SeO_2$  制  $H_2Se$  (可加必要反应物), 由砷制备  $H_3AsO_4$  的一步反应。



2. 完成下列反应方程式并配平:

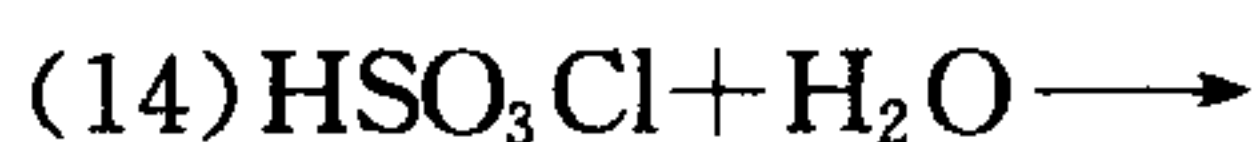


- (3)  $(\text{SCN})_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow$
- (4)  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{CS}_2 \longrightarrow$
- (5)  $\text{NH}_3 + \text{CuO} \longrightarrow$
- (6)  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{AgNO}_3 \longrightarrow$
- (7)  $\text{NO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow$
- (8)  $\text{NO}_2^- + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow$
- (9)  $\text{NO}_3^- + \text{Fe}^{2+}(\text{过量}) + \text{H}^+ \longrightarrow$
- (10)  $\text{AsH}_3 + \text{AgNO}_3 \longrightarrow$
- (11)  $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow$
- (12)  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$
- (13)  $\text{H}_2\text{S} + \text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow$
- (14)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$
- (15)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow$
- (16)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{OH}^- + \text{CO} \longrightarrow$
- (17)  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + \text{CO}_2 \longrightarrow$
- (18)  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \longrightarrow$
- (19)  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$
- (20)  $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$

3. 完成并配平下列反应方程式：

- (1)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{过量冷水}) \longrightarrow$
- (2)  $(\text{CN})_2 + \text{OH}^- \longrightarrow$
- (3)  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- (4)  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- (5)  $\text{CaCN}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- (6)  $\text{Si} + \text{NaOH} \longrightarrow$
- (7)  $\text{P}_4 + \text{KOH} \longrightarrow$
- (8)  $\text{S} + \text{KOH}(\text{浓}) \longrightarrow$
- (9)  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- (10)  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- (11)  $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- (12)  $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- (13)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$





4. 如何除去:

(1) 氢气中的少量  $\text{SO}_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$ ;

(2) 氮气中的微量氧;

(3)  $\text{N}_2\text{O}$  中混有少量  $\text{NO}$ ;

(4)  $\text{NO}$  中所含的微量  $\text{NO}_2$ ;

(5) 氢气中的一氧化碳;

(6) 一氧化碳中的氢气;

(7) 一氧化碳中的二氧化碳;

(8) 二氧化碳中的二氧化硫;

(9)  $\text{SnS}$  中的  $\text{SnS}_2$ ;

(10)  $\text{BaCrO}_4$  中的  $\text{PbCrO}_4$ 。

5. 试用最简单的方法把下列各组溶液中的化合物一一识别出来:

(1)  $\text{NaNO}_3, \text{Na}_2\text{S}, \text{NaCl}, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{HPO}_4$

(2)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Al}(\text{NO}_3)_3$

(3)  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NaCl}, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

(4)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

(5)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$

(6)  $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{S}$

6. 斜方硫由约环状  $\text{S}_8$  分子组成, 分子中,  $\text{S}-\text{S}$  的键长为 205 pm, 平均键能为  $266 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 高温下气态  $\text{S}_8$  分子 ( $\Delta_f H_m^\ominus = 102.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 可离解为气态  $\text{S}_2$  分子 ( $\Delta_f H_m^\ominus = 128.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\text{S}_2$  分子中键长缩短为 189 pm。

(1) 试解释  $\text{S}_8$  及  $\text{S}_2$  分子中为何有不同键长;

(2) 算出  $\text{S}_8$  分子离解成  $\text{S}$  原子的  $\Delta_f H_m^\ominus$ ;

(3) 算出  $\text{S}_8 \longrightarrow 4\text{S}_2(\text{g})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$ ;

(4) 算出  $\text{S}_2$  分子中的键能值。

7. 将一种纯净可溶的碘化物 332 mg 溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 再准确加入 0.002 mol  $\text{KIO}_3$ , 煮沸除去生成的碘, 然后加入足量的  $\text{KI}$  于溶液内, 使之与过量的  $\text{KIO}_3$  作用, 最后用硫代硫酸钠溶液滴定形成  $\text{I}_3^-$ , 共用去硫代硫酸钠 0.0096 mol。问: 原来的化合物是什么?

8. 现有一白色固体 A, 溶于水便产生白色沉淀 B, B 难溶于浓  $\text{HCl}$ 。物质 A 可溶于稀  $\text{HNO}_3$ , 得一无色溶液 C。将  $\text{AgNO}_3$  溶液加入 C 中可析出白色沉淀 D。D

溶于氨水得溶液 E。E 经酸化又能产生白色沉淀 D。将  $\text{H}_2\text{S}$  通入溶液 C, 产生棕色沉淀 F, F 溶于  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  则形成溶液 G, G 经酸化得一黄色沉淀 H。少量溶液 C 加入  $\text{HgCl}_2$  溶液得白色沉淀 I, 继续加入溶液 C, 沉淀 I 逐渐变灰, 最后变成黑色沉淀 J。请确定各字母所代表的物质, 并写出相应的反应方程式。

9. 某 14 mg 黑色固体 A, 与浓  $\text{NaOH}$  共热时产生  $22.4 \text{ cm}^3$  无色气体 B(标准状况时)。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 通入水中时产生白色沉淀 E 及溶液 F, E 用适量的  $\text{NaOH}$  溶液处理可得溶液 G, G 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液则 E 重新沉淀。溶液 F 加过量的  $\text{NaCl}$  时, 得一无色晶体 H。试鉴别各字母所代表的相应物质, 并用反应方程式表示各相应的变化。
10. 用  $\text{Cl}_2$  处理 A 的稀水溶液得 B, B 和过量 A 作用, 可形成 C; C 是一种无色的高度吸湿性液体, 它在水中动力学稳定, 在热力学上不稳定; C 是二元弱碱, 人们通常注重它的还原性; 它同  $\text{AgNO}_3$  溶液作用, 能析出黑色沉淀 D, 并有无色气体 E 产生; E 气体十分稳定, 实验室中常用它作惰性气氛, 高温下 E 气体能同电石反应, 生成一种含钙化合物 F; F 中的阴离子和  $\text{CO}_2$  为等电子体, 因此具有相同的直线结构, F 能缓慢水解生成 A 的水合物。在  $\text{Pt-Rh}$  作用下, 气相 A 能被空气氧化得到气体 G, G 的正一价离子和  $\text{CO}$  为等电子体, 实验中为了除去气流中的 G, 可使该气流通入  $\text{FeSO}_4$  水溶液中, 因此生成了 H。试确定各字母所代表的物质, 并写出相应的反应方程式。
11. 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 能溶于氨水, 得一溶液 C, C 中加入  $\text{HNO}_3$  时 B 重新沉淀出来。将 A 的水溶液通硫化氢至饱和, 得黄色沉淀 D, D 不溶于稀  $\text{HNO}_3$ , 但能溶于  $\text{KOH}$  和  $\text{KHS}$  的混合溶液中并得到溶液 E。E 酸化时, D 重新沉淀出来。D 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, 所得溶液用  $\text{AgNO}_3$  溶液处理时得红棕色沉淀 H。

试确定各字母代表的物质, 并用相应的化学方程式说明各反应过程。

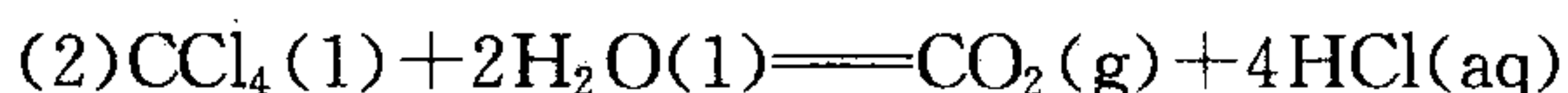
12. 化合物 A 是白色固体, 不溶于水, 加热剧烈分解, 产生一固体 B 和气体 C。固体 B 不溶于水或  $\text{HCl}$ , 但溶于热的稀  $\text{HNO}_3$ , 得一溶液 D 及气体 E。E 无色, 但在空气中变红。溶液 D 用  $\text{HCl}$  处理时, 得一白色沉淀 F。气体 C 与普通试剂不起反应, 但与热的金属镁作用, 生成白色固体 G。G 与水作用得另一种白色固体 H 及气体 J。气体 J 使湿润的红色石蕊试纸变蓝, 固体 H 可溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  得溶液 I。化合物 A 用  $\text{H}_2\text{S}$  溶液处理时, 得黑色沉淀 K、无色溶液 L 和气体 C。过滤后, 固体 K 溶于浓  $\text{HNO}_3$  得气体 E, 黄色固体 M 和溶液 D。滤

液 L 用 NaOH 溶液处理得气体 J。请指出各字母所代表的物质并写出相应的反应方程式。

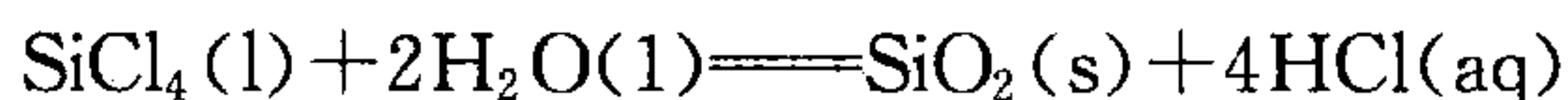
13. 一种盐 A 溶于水后,加入稀 HCl,有刺激性气体 B 产生,同时有黄色沉淀 C 析出,气体 B 能使  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色,若通  $\text{Cl}_2$  于 A 溶液中, $\text{Cl}_2$  即消失并得到溶液 D,D 与钡盐作用,即产生白色沉淀 E。试确定 A、B、C、D、E 各为何物? 写出各步反应方程式。
14. 有一种白色固体 A,加入油状无色液体 B,可得紫黑色固体 C,C 微溶于水,加入 A 后 C 的溶解度增大,成棕色溶液 D。将 D 分成两份,一份中加一种无色溶液 E,另一份中通入气体 F,都褪色成无色透明溶液,E 溶液遇酸有淡黄色沉淀,将气体 F 通入溶液 E,在所得溶液中加入  $\text{BaCl}_2$  溶液有白色沉淀,后者难溶于  $\text{HNO}_3$ ,问 A、B、C、D、E、F 各为何物。
15. 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,把 NaBr 加到溶液 C 中,有浅黄色沉淀 D 析出,D 在阳光下容易变黑,D 溶于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液得溶液 E,于 E 中加入 NaI,有黄色 F 析出,F 可溶于 NaCN 溶液,得溶液 G,往 G 中加入  $\text{Na}_2\text{S}$  得黑色沉淀 H,自溶液中分离出 H,令 H 与浓  $\text{HNO}_3$  一起煮沸后得到悬浮着浅黄色颗粒(硫黄)的溶液,滤去硫黄后,又得到原来的溶液 A。试写出上述实验过程的反应方程式,并注明 A 至 H 所代表的物质。

16. 问题解释

(1)  $\text{SiCl}_4$  与  $\text{SiF}_4$  哪一个水解更为剧烈? 为什么?



$$\Delta_r G_m^\ominus = -380 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus = -287 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试讨论  $\text{CCl}_4$  和  $\text{SiCl}_4$  水解反应的快慢及其原因。

(3) 把  $\text{SiH}_3$  和  $\text{CH}_3$  看做一个结构单元,试讨论  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  和  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  的分子构型和路易斯酸碱性的差别。

(4) 为什么在  $\text{O}_2\text{F}_2$  中 O—F 键比  $\text{OF}_2$  中的 O—F 键长? 而  $\text{O}_2\text{F}_2$  中的 O—O 键却比  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的 O—O 键短?

17. 长期以来,多磷酸钠是制备洗涤剂的重要原料,让多磷酸钠溶液通过氢型阳离子交换柱转变成多磷酸,交换后的溶液(多磷酸溶液)用  $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaOH 溶液滴定,在消耗  $40.0 \text{ cm}^3$  和  $48.0 \text{ cm}^3$  处(pH 分别为 4 和 9)各有 1 个终点。若多磷酸盐是链状结构,问:



- (1) 为什么有两个终点?
- (2) 链上平均磷原子数目是多少?
- (3) 多磷酸钠作为洗衣粉中的配料成分会起怎样的作用?
- (4) 加入多磷酸钠的洗衣粉在使用后会污染环境,试解释之。

## 习题参考答案

- 一、1. (D); 2. (B); 3. (D); 4. (A); 5. (D); 6. (D); 7. (B); 8. (B); 9. (A);  
 10. (C); 11. (D); 12. (C); 13. (D); 14. (A); 15. (C); 16. (A); 17. (B); 18. (A);  
 19. (C); 20. (B); 21. (D); 22. (B); 23. (D); 24. (C); 25. (D); 26. (C); 27. (B);  
 28. (A); 29. (A); 30. (D); 31. (C); 32. (D); 33. (C); 34. (B); 35. (A)。

二、1. Sn(II), 差。

2. P、As、Sb; N; P; Sb; NH<sub>3</sub>; 白磷; 新配制的氧化镁与硫酸铁溶液强烈摇动后而成的氢氧化铁悬浮液; Bi; NF<sub>3</sub>; N<sub>2</sub>; Bi。

3. BN。

4. 明胶(或动物胶), 吸附或螯合金属离子以防止副反应发生。

5. 溶解金属生成硝酸盐。 醚或乙酸乙酯。

6. (1) F; (2) B; (3) C; (4) H; (5) G; (6) D; (7) A。

7.

$M_2S_2O_8$	(1)	(5)	(9)
$M_2S_2O_3$	(2)	(6)	(7)
$M_2S_2O_7$	(3)	(4)	(8)

8. Cl<sub>2</sub> 碱液吸收;

HCl 碱液吸收;

SO<sub>2</sub> 碱液吸收,石灰、石灰石固定;

H<sub>2</sub>S 氧化处理,碱液吸收,活性炭吸附;

CO 铜(I) 氨液吸收,催化氧化;

NO FeSO<sub>4</sub> 溶液吸收,氧化再碱液吸收,氨催化还原;

NO<sub>2</sub> 碱液吸收,氨催化还原;

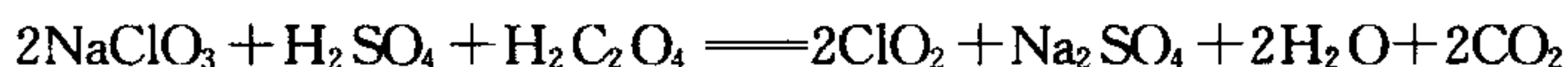
CN<sup>-</sup> 次氯钠氧化;

Cd<sup>2+</sup> 碱化等化学沉淀;

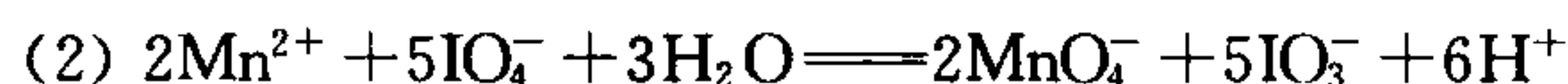
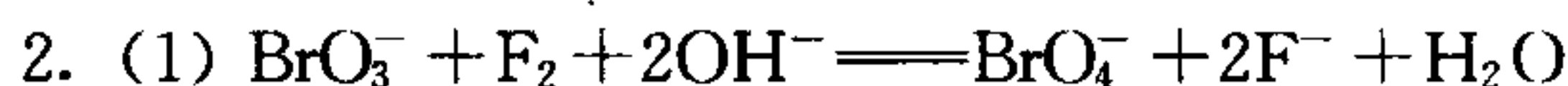
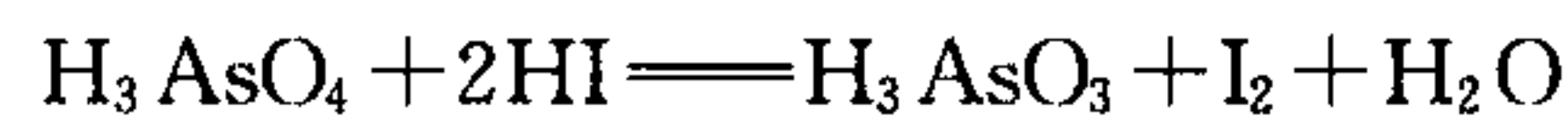
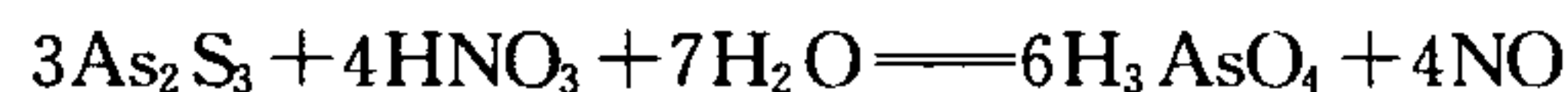
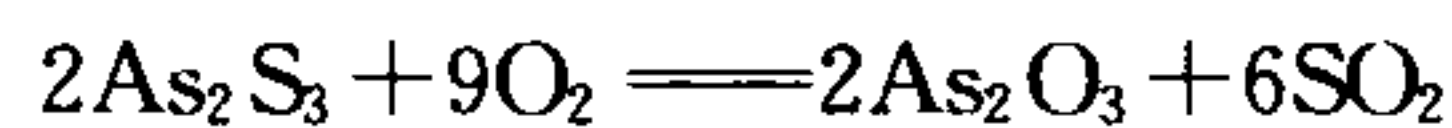
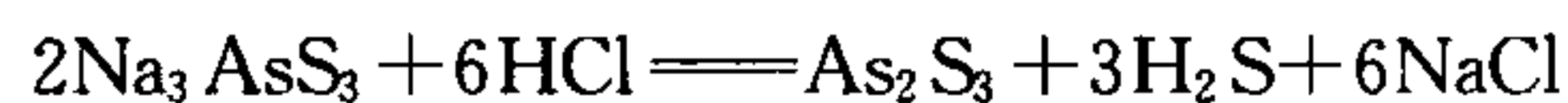
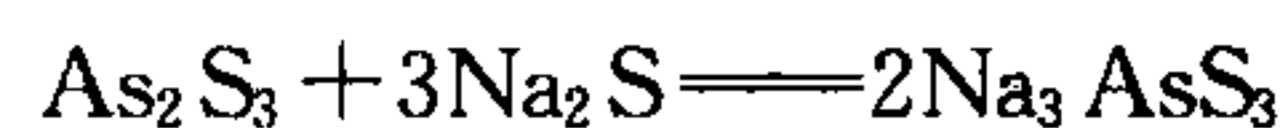
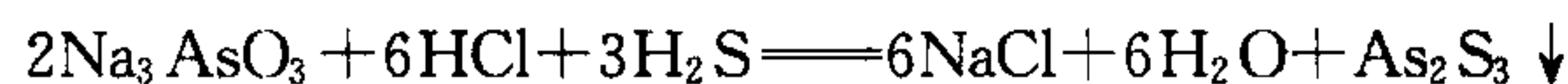
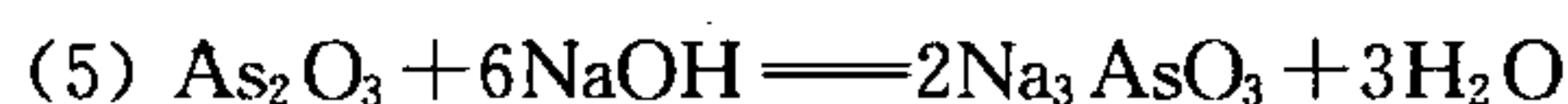
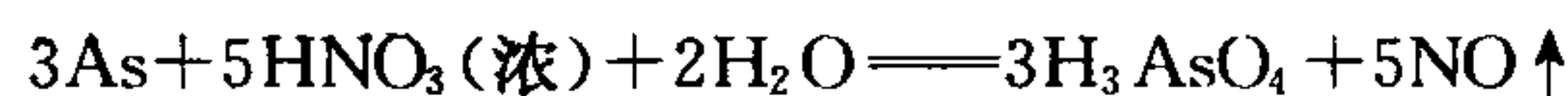
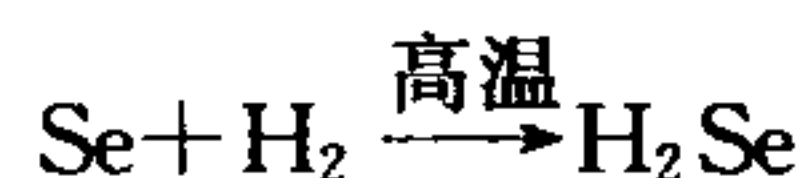
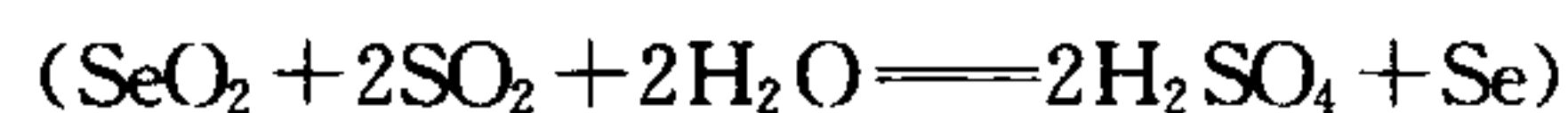
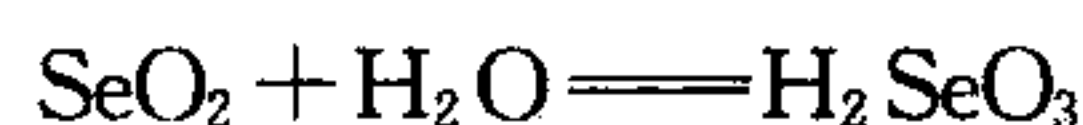
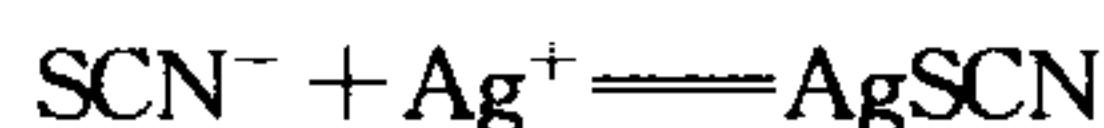
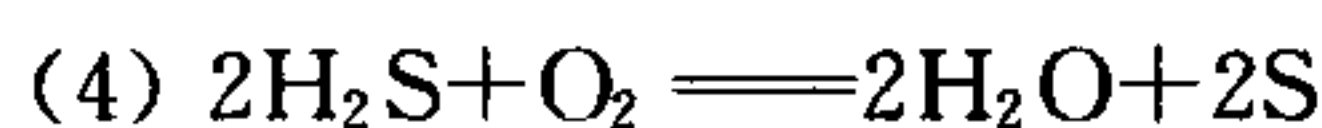
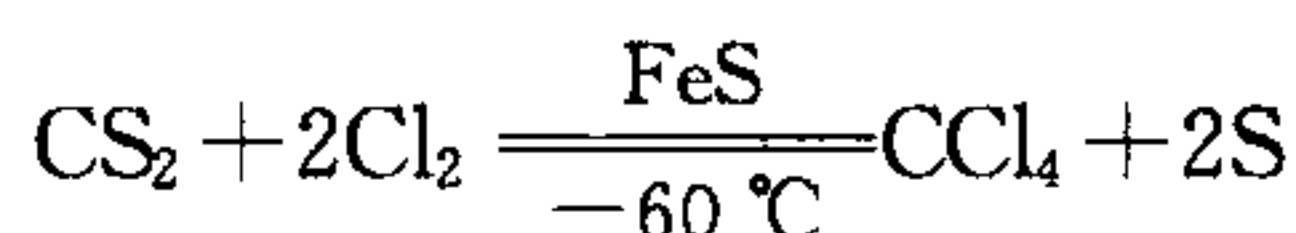
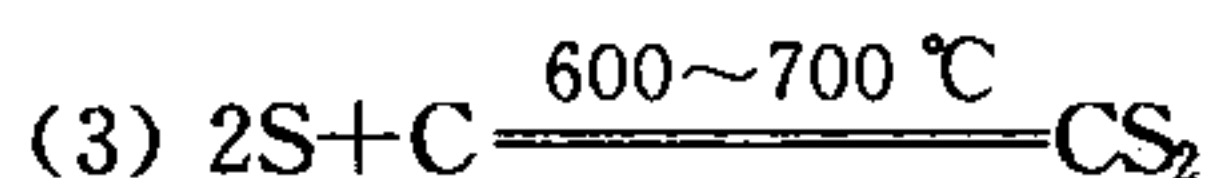
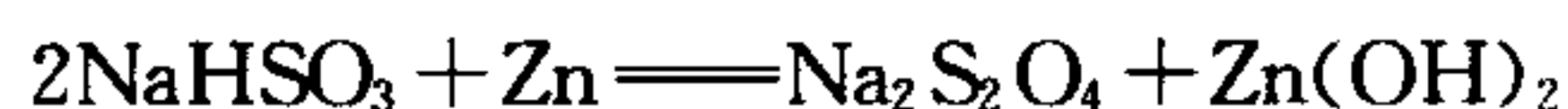
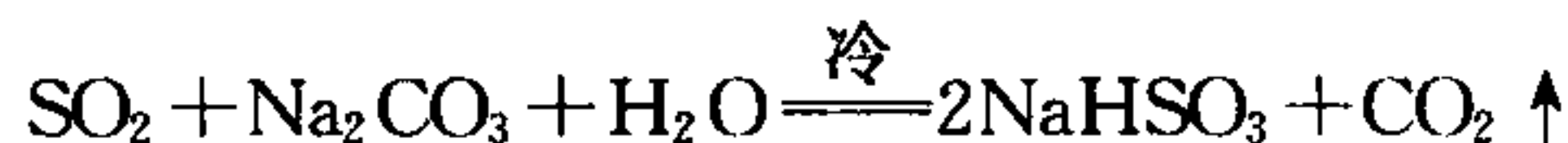
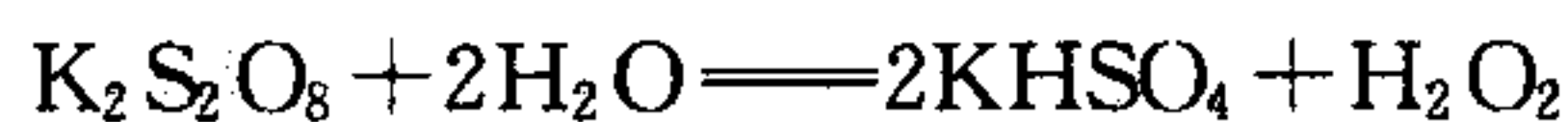
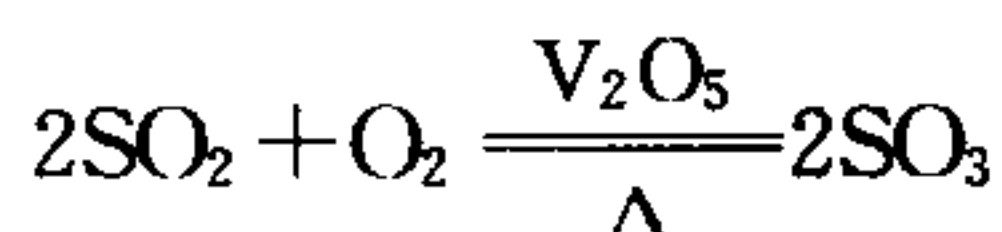
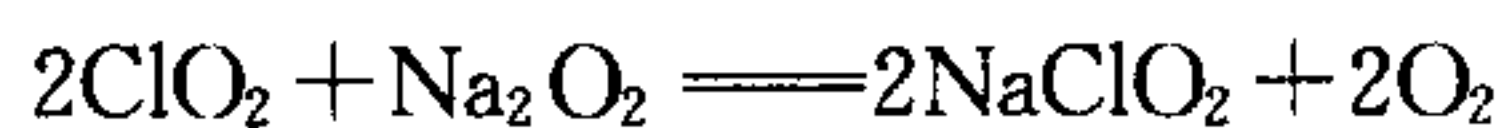
Hg<sup>2+</sup> 化学沉淀,还原法,离子交换法;

Pb<sup>2+</sup> 化学沉淀(用石灰作沉淀剂),离子交换法。

三、1. (1)  $3NaOCl \xrightarrow{\text{煮沸}} NaClO_3 + 2NaCl$







- (3)  $(\text{SCN})_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{SCN}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- (4)  $3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CS}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + 2\text{HS}^- + 3\text{NH}_4^+$
- (5)  $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$
- (6)  $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{Ag} + 4\text{HNO}_3$
- (7)  $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (8)  $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- (9)  $2\text{NO}_3^- + 6\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$   
 $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NO})^{2+}$
- (10)  $\text{AsH}_3 + 6\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{Ag} + 6\text{HNO}_3$
- (11)  $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NaBiO}_3 + 2\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- (12)  $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- (13)  $3\text{H}_2\text{S} + \text{ClO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} \downarrow + \text{Cl}^-$
- (14)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$
- (15)  $2\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (16)  $2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 4\text{OH}^- + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (17)  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4 + 2\text{HCO}_3^-$
- (18)  $3\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4] + 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{NaOH} \rightleftharpoons$   
 $2\text{Bi} + 3\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaNO}_3$
- (19)  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- (20)  $\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$
3. (1)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{冷}) \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
- (2)  $(\text{CN})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$
- (4)  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3$
- (5)  $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$
- (6)  $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$
- (7)  $\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$
- (8)  $3\text{S} + 6\text{KOH}(\text{浓}) \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- (9)  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$
- (10)  $3\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{SiF}_6^{2-}$
- (11)  $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} + 2\text{HCl}$
- (12)  $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$
- (13)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
- (14)  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
- (15)  $4\text{P}_4\text{S}_3 + 36\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{PH}_3 + 12\text{H}_2\text{S} + 12\text{H}_3\text{PO}_3$

#### 4. 方法为

- (1) 碱液洗;

- (2) 使气体通过赤热铜粉,或让其通过连二亚硫酸钠的碱性溶液;
- (3) 使气体通过硫酸亚铁溶液;
- (4) 水洗或碱液洗;
- (5) 使气体在压力下通过醋酸铜(D)氨溶液;
- (6) 使气体通过钨棒;
- (7) 碱洗;
- (8) 通过酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液;
- (9) 用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液处理;
- (10) 用碱液处理。
5. (1) 加  $\text{AgNO}_3$  溶液;
- (2) 加  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液;
- (3) 加澄清石灰水;
- (4) 加  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ;
- (5) 酸化;
- (6) 加  $\text{CuSO}_4$  溶液。
6. (1)  $\text{S}_8$  中单键;  $\text{S}_2$  中双键;
- (2)  $2128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- (3)  $411.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- (4)  $429 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
7.  $\text{KI}$ 。
8. (A)  $\text{SnCl}_2$ ; (B)  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ ; (C)  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ; (D)  $\text{AgCl}$ ; (E)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ;  
(F)  $\text{SnS}$ ; (G)  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ ; (H)  $\text{SnS}_2$ ; (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; (J)  $\text{Hg}$ 。
9. (A)  $\text{Si}$ ; (B)  $\text{H}_2$ ; (C)  $\text{SiO}_2$ ; (D)  $\text{SiF}_4$ ; (E)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ; (F)  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ;  
(G)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; (H)  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ 。
10. (A)  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; (B)  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ; (C)  $\text{N}_2\text{H}_4$ ; (D)  $\text{Ag}$ ; (E)  $\text{N}_2$ ; (F)  $\text{CaCN}_2$ ;  
(G)  $\text{NO}$ ; (H)  $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ 。
11. (A)  $\text{AsCl}_3$ ; (B)  $\text{AgCl}$ ; (C)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ; (D)  $\text{As}_2\text{S}_3$ ; (E)  $\text{K}_3\text{AsS}_3$ ;  
(F)  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ ; (G)  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ ; (H)  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ 。
12. (A)  $\text{AgN}_3$ ; (B)  $\text{Ag}$ ; (C)  $\text{N}_2$ ; (D)  $\text{AgNO}_3$ ; (E)  $\text{NO}$ ; (F)  $\text{AgCl}$ ;  
(G)  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ; (H)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; (I)  $\text{MgSO}_4$ ; (J)  $\text{NH}_3$ ; (K)  $\text{Ag}_2\text{S}$ ;  
(L)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; (M)  $\text{S}$ 。
13. (A)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; (B)  $\text{SO}_2$ ; (C)  $\text{S}$ ; (D)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; (E)  $\text{BaSO}_4$ 。
14. (A)  $\text{KI}$ ; (B) 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (C)  $\text{I}_2$ ; (D)  $\text{KI}_3$ ; (E)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; (F)  $\text{Cl}_2$ 。
15. (A)  $\text{AgNO}_3$ ; (B)  $\text{AgCl}$ ; (C)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ; (D)  $\text{AgBr}$ ;  
(E)  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ; (F)  $\text{AgI}$ ; (G)  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ; (H)  $\text{Ag}_2\text{S}$ 。
16. (1)  $\text{SiCl}_4$  水解更剧烈些。因为  $\text{Si}-\text{F}$  的键能大于  $\text{Si}-\text{O}$  的键能,而  $\text{Si}-\text{Cl}$  的键能比  $\text{Si}-\text{O}$  的键能小。

(2) 动力学原因,  $\text{SiCl}_4$  水解反应很快进行, 而  $\text{CCl}_4$  却很慢以至于“很难”进行。或者从结构特点看, C 原子无 d 空轨道, Si 原子有 3d 空轨道。

(3) 由于 Si 原子有 3d 轨道, 同 N 除形成  $\sigma$  键外还应有 p-d $\pi$  键, 故三个  $\text{SiH}_3$  都同 N 处在一个平面内, 而 C 原子无 d 轨道, 三个  $\text{CH}_3$  同 N 形成三角锥形。正是因为 Si-N 之间有 p-d $\pi$  键, N 原子上孤对电子有相当成分反馈到 Si 原子的 3d 轨道中, 故  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  碱性比  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  碱性弱。

(4) 在  $\text{O}_2\text{F}_2$  中 O-F 键  $\sigma$  成分大, 而  $\text{OF}_2$  是平面弯曲分子, O-F 除  $\sigma$  键外还有  $\pi$  成分, 所以后者键短。在  $\text{O}_2\text{F}_2$  中 O-O 中可认为  $\pi^*$  轨道中电子还能被 F 原子吸引并参与成键, 从而使 O-O 之间键级增大而变短, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  中, 氢原子电负性小, 不能吸引  $\pi^*$  中的电子。

17. (1) 有两类不同的羟基侧链羟基和端基羟基, 处于不同的化学环境, 决定了有两类不同显酸性氢原子。侧链羟基显示第一个滴定终点, 端基羟基显示第二个滴定终点。
- (2) 10 个。
- (3) 与水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子配位, 降低水的硬度。
- (4) 磷酸盐使藻类繁生, 使水缺氧而变成死水。



## 第 10 章 配位化合物

丹麦化学家 S·M·乔根森和瑞士化学家 A·维尔纳大约在 1875 年至 1915 年完成配位化学领域中的基础和经典的研究工作以来,配合物化学取得了迅速的发展。从配合物的品种繁多、普遍以及结构特点来看,它已渗透到化学的各个领域,即它与分析化学、配位催化、电化学、金属有机化学和生物化学等都有密切的内在联系。由此可见,配位化学虽然是无机化学的重要组成部分,但它又远超过纯粹无机化学的范围,逐渐形成一门新兴的化学分支。本章的基本内容必须熟练掌握。

### 10.1 配合物化学的基础知识

由能给出  $\pi$  电子和一定数目的孤电子对的物种,与具有能接受上述电子的适当空轨道的物种以配位键的方式结合成的分子或离子,称为配合物或配离子。

配合物是由内界和外界组成,有些配合物只有内界。内界又分为中心体和配体。配合物的命名从总体上分成两大类:第一类外界是无氧酸根时,称为某化某;第二类外界是含氧酸根或内界是阴离子时,称为某酸某。内界的命名顺序为:(配体数目)配体名称+合+中心体名称(氧化数)。内界含有两个以上的配体时,无机配体命名在前面,有机配体命名在后面;先命名阴离子,后命名阳离子、中性分子;同类配体,可按配位原子元素符号的英文字母顺序命名;同类配体的配位原子也相同,则将含较少原子数的配体排在前面;配位原子相同,配体中所含原子数目也相同,则按在结构式中与配位原子相连的原子的元素符号的英文字母顺序命名。关于多核配合物的命名,只要在桥基之前加上希腊字母  $\mu$ 。了解一些常见配体的缩写符号,是正确命名配合物必不可少的。例如乙二胺(en),吡啶(py),硫脲(tu),2,2'-联吡啶(bpy),草酸根离子( $\text{ox}^{2-}$ ),乙酰丙酮根离子( $\text{acac}^-$ ),乙二胺四乙酸根离子( $\text{edta}^{4-}$ )。必须说明的是电中性配体的命名,一般保留原来的名称,而 CO、NO、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  作为配体时,分别命名为羰基、亚硝酰、双氧和双氮。

目前已知的配合物中,中心体的配位数有 1 到 12,最常见的是 4 和 6。多数中心体的配位数是可变的,只有少数中心体在一定氧化态时,有固定的配位数。英国化学家 N·V·西德维奇把 G·N·路易斯的八隅体理论扩展到配合物中,提出了金属

最大配位数的假设——有效原子序数(EAN)规则,即在配合物中,每个原子都有获得稀有气体电子构型的倾向,所以中心原子(或离子)的核外电子数加上配体提供的 $\pi$ 电子数或孤对电子数等于某一稀有气体的电子构型,即原子序数,进而计算出中心原子(或离子)的最大配位数。由于配合物的中心原子(或离子)大部分是过渡元素,其价轨道为 $(n-1)d$ 、 $ns$ 、 $np$ ,共九个轨道,若此九个轨道上都充满电子,那么该中心原子(或离子)的核外电子一定为某一稀有气体的电子构型,所以有效原子序数规则又称为十八电子规则或九轨道规则。该规则是一个经验规则,有其局限性,但在判定羰基化合物的稳定性,原子簇状化合物中的金属键等方面都有一定的指导作用。

根据配体中存在的配位原子数目的不同,配合物可以分类成简单配合物和螯合物。配体中含两个或两个以上配位原子,同时与中心原子(或离子)配位,形成了螯合物。用熵增原理,可以说明螯合物有特殊的稳定性,称为螯合效应。

## 10.2 配位化合物的异构现象

配合物的异构现象分为两大类:一类是因原子间连接方式不同所引起的异构现象,称为化学结构异构现象;另一类是因空间排列方式不同所引起的异构现象,称为立体异构现象。

在配合物的化学结构异构体中,由于原子与原子之间的连接方式不同,因而它们总是具有不同的物理和化学性质。这类异构体的形式很多,不过最常见的有五种:电离异构、溶剂合异构(水合异构)、配位异构、聚合异构和键连异构。在配合物的立体异构体中,最重要的是几何异构和旋光异构。若干化学组成相同的配合物,凡因配体在空间相对位置不同而产生的异构现象,称为几何异构现象,这些相对位置不同的配合物互称为几何异构体。旋光异构体对普通的化学试剂和一般的物理检测都不能表现差异,但当偏振光通过它们(或它们的溶液)时,偏振光的偏振面(是和振动方向垂直的面)就会旋转一定的角度 $\theta$ 。判断配合物(或配离子)的某种几何构型中是否有旋光异构体存在的一般方法是看分子(或离子)的几何构型中有没有对称面或对称中心,若有,就不存在旋光异构体;若没有,就存在旋光异构体。旋光异构体是彼此互为不可重叠的镜像分子,它们又称为对映体。旋光异构体的严格判据是不具备非真轴 $S_n$ 分子,才有旋光异构体。下面列出一些类型的八面体构型配合物的立体异构体数目(括号中的数字表示对映体数目):

通 式	立体异构 体 总 数	通 式	立体异构 体 总 数
Ma <sub>2</sub> cdef	15(6)	Mabcdef	30(15)
Ma <sub>2</sub> c <sub>2</sub> e <sub>2</sub>	6(1)	Ma <sub>2</sub> c <sub>2</sub> ef	8(2)
M(AA)(BC)ef	10(5)	M(AB)(AB)ef	11(5)
M(AB)(CD)ef	20(10)	M(AB)(AB)(AB)	4(2)
M(ABA)def	9(3)	M(ABC)(ABC)	11(5)
M(ABBA)ef	7(3)	M(ABCBA)f	7(3)

表中小写字母表示单齿配体中的配位原子,大写字母表示多齿配体中的配位原子。

### 10.3 配位化合物的化学键理论

配位化合物的化学键理论是说明中心原子(或离子)与配体之间结合力本质的理论,旨在解释以下一些问题:配位化合物为什么有不同的配位数,为什么具有相同配位数的配合物可以有不同的空间结构,说明配位化合物的热力学稳定性和动力学活性以及光学、磁学等性质。

配位化合物的化学键理论发展到现在已有许多种,无机化学教学中介绍的价键理论和晶体场理论的基本点必须掌握。

1928年L·鲍林把杂化轨道理论用于配合物的成键中,形成了配合物的价键理论。该理论的优点是化学概念明确,能说明配合物的几何构型及磁性。该理论的核心是中心原子(或离子)可以采用 $(n-1)d$ 、 $ns$ 、 $np$ 轨道杂化,也可以采用 $ns$ 、 $np$ 、 $nd$ 轨道杂化,前者杂化方式形成的配合物,称为内轨型配合物;后者杂化方式形成的配合物,称为外轨型配合物。显然,内轨型配合物比外轨型配合物稳定。另外,内轨型配合物的中心原子(或离子)上的价电子尽可能成对,空出 $(n-1)d$ 轨道参与杂化,导致成单电子数少于同类的外轨型配合物,因此内轨型配合物又称低自旋配合物,外轨型配合物又称高自旋配合物。

配合物(或配离子)的磁矩与中心原子(或离子)上的成单的价电子数有密切关系,其近似关系式为 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (玻尔磁子)。因此可按磁矩的大小来判断所形成的配合物是内轨型还是外轨型,进而判断出中心原子(或离子)所采用的杂化方式以及配合物(或者配离子)的空间构型。

配合物的价键理论有其局限性:①不能说明过渡金属配合物的稳定性随中心



原子(或离子)的 d 电子数的变化而变化的情况;②不能解释配合物的光谱(即配合物的颜色);③不能解释 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  的构型是平面四方而且稳定存在,等等。这些局限性都充分说明了价键理论没有充分考虑到配体对中心原子(或离子)的影响。

1929 年德国物理学家贝塞和范·弗里克对静电场理论加以改进,发展了晶体场理论。直到 1951 年,几位理论化学家独立地用晶体场理论解释了过渡金属配合物的光谱,这一理论才引起人们的广泛兴趣和投入大量的研究活动。

晶体场理论着重讨论中心原子(或离子)在周围配体所形成的晶体场中,原来简并的五个 d 轨道的能级发生分裂,造成 d 电子在分裂后的 d 轨道上重新排布,产生了晶体场稳定化能,构成中心原子(或离子)与配体的附加成键效应。图 10.1 表示在不同对称性配体形成的晶体场中,d 轨道的分裂情况。

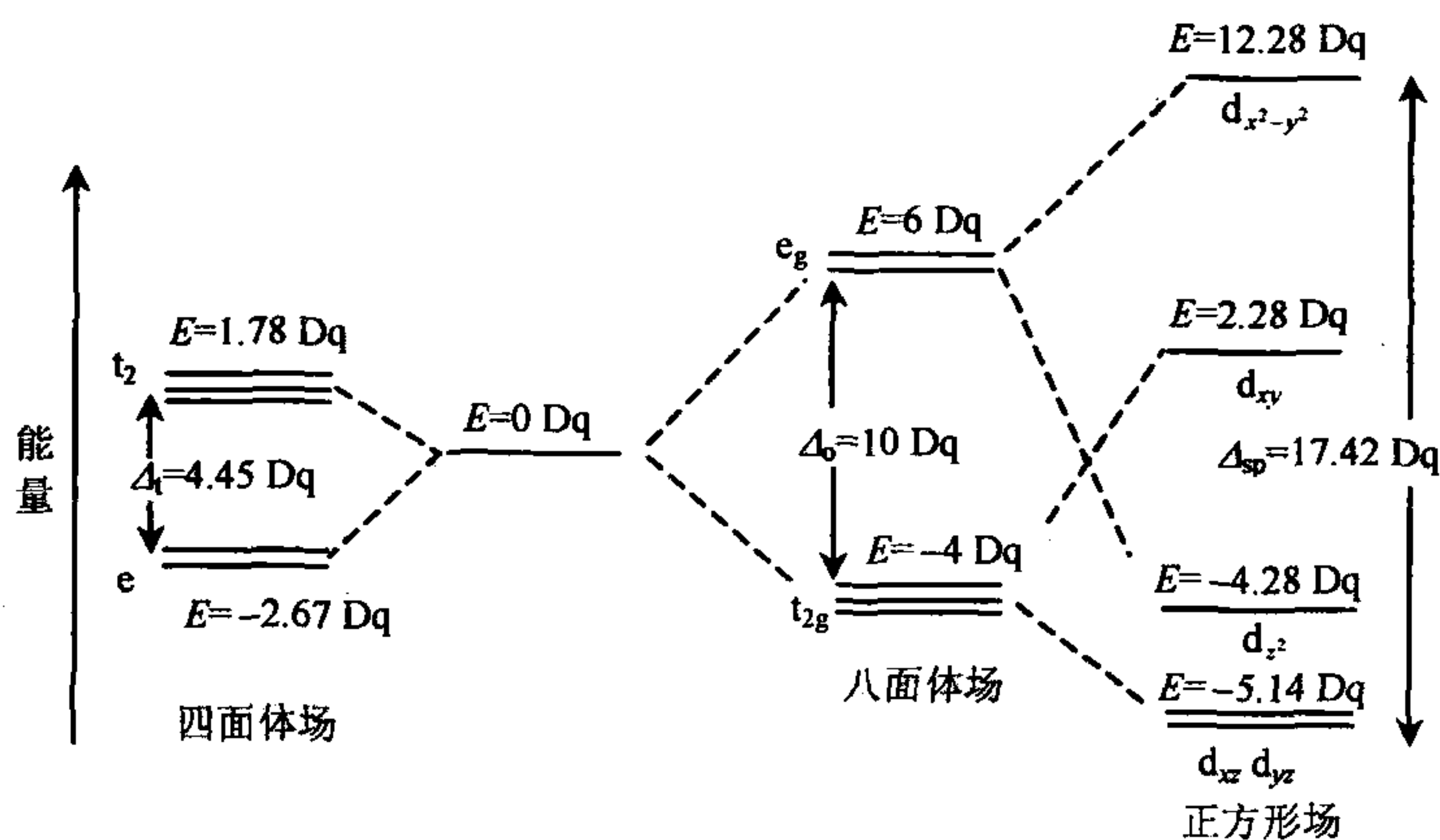


图 10.1 不同晶体场中 d 轨道的分裂情况

d 轨道分裂后,最高 d 轨道的能量与最低 d 轨道的能量差,称为分裂能,以符号  $\Delta$  表示。所以

$$\Delta_o(\text{八面体场}) = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10 \text{ Dq}$$

$$\Delta_t(\text{四面体场}) = E(t_2) - E(e) = \frac{4}{9} \Delta_o = 4.45 \text{ Dq}$$

$$\Delta_{sq}(\text{正方形场}) = E(d_{x^2-y^2}) - E(d_{xz} \text{ 或 } d_{yz}) = 17.42 \text{ Dq}$$

有了晶体场中分裂后的 d 轨道的相对能量,d 电子由未分裂的 d 轨道进入分裂后的 d 轨道所产生的总能量的下降值,即晶体场稳定化能(CFSE),分别表示为

$$\text{在八面体场中 CFSE} = -\frac{2}{5} \Delta_o \times n_{t_{2g}} + \frac{3}{5} \Delta_o \times n_{e_g}$$

$$\text{在四面体场中 CFSE} = -\frac{3}{5} \Delta_t \times n_e + \frac{2}{5} \Delta_t \times n_{t_2}$$

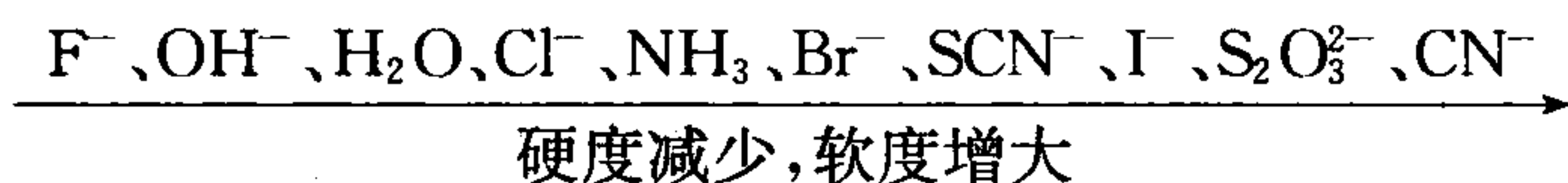


式中  $n$  表示进入各分裂轨道上的电子数, 在上面的式子中电子成对能( $P$ )未予以考虑。

晶体场理论主要应用于: ①决定配合物(或配离子)的自旋状态。分裂能与电子成对能的大小, 决定着  $d^2$ (正四面体场)和  $d^3$ (正八面体场)以上的  $d$  电子采取何种排布方式: 若  $\Delta > P$ , 采取低自旋; 若  $\Delta < P$ , 采取高自旋。前者的晶体场称为强场, 后者的晶体场称为弱场; ②决定配离子的空间结构; ③解释配合物的颜色; ④解释  $\text{CuCl}_4^{2-}(\text{aq})$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$  等为什么是平面四方构型; ⑤通过晶体场稳定化能以及姜-泰勒效应, 解释第一过渡系列 +2 价金属离子在水溶液中的稳定性次序与  $d$  电子数的关系。

由于晶体场理论只考虑中心离子与配体之间的静电作用, 而不考虑它们之间的化学键存在着共价性, 因此对于一些特殊低价的配合物, 例如  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  等, 它们以共价键为主, 用晶体场理论无法说明。对于“光化学序列”中, 为何  $\text{X}^-$ (卤离子)、 $\text{OH}^-$  离子比中性  $\text{H}_2\text{O}$  分子还要低, 也难给予解释, 这些都表明晶体场理论必须加以改进。

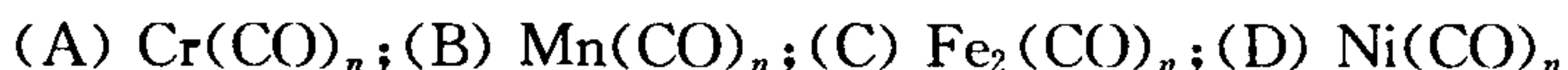
配合物的稳定性在化学反应中是至关重要的。从总体上看, 配合物的稳定性除了受外因条件, 诸如溶液的浓度、酸度、温度、压力等的影响外, 还有中心原子(或离子)与配体的性质等内因的影响。20 世纪 70 年代美国化学家皮阿松把路易斯酸碱(即广义酸碱)分类成硬酸、软酸、交界酸和硬碱、软碱、交界碱, 并根据实验事实, 总结出了一条规则: 硬酸与硬碱结合, 软酸与软碱结合, 都可以形成最稳定的配合物, 这就是软硬酸碱(SHAB)原则。此原则常常称为“硬亲硬, 软亲软, 软硬交界就不管。”常见路易斯碱的软硬程度大致为



软硬酸碱原则的应用非常广泛, 它可以用来判断中心原子(或离子)与配体中何种配位原子结合, 可以判断化学反应方向, 可以解释自然界中的成矿原因, 等等。但这一原则也有例外, 如  $\text{CN}^-$  为软碱, 但它既与软酸  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等形成稳定的配合物, 也与硬酸  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  等形成稳定的配合物。

## 例 题

【例 1】运用 EAN 规则判断下列中性金属羰基配合物是否存在? 若存在, 计算  $n$  值并画出空间结构示意图。



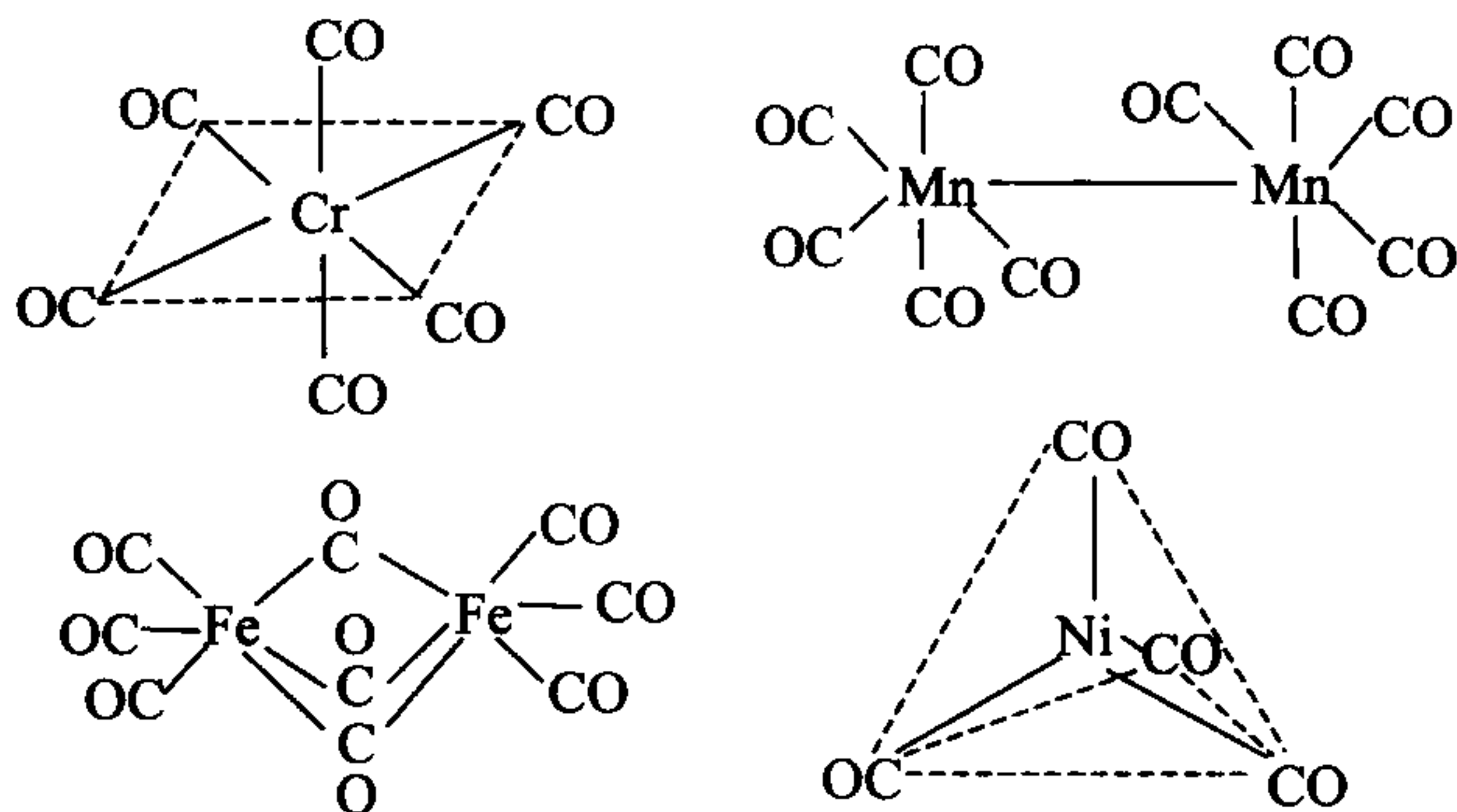
解答 (A) 存在。  $24 + 2n = 36, n = 6$ , 即  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 。

(B) 不存在。因 Mn 的原子序数为 25, 故锰的中性羰基化合物为双聚体  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , Mn 与 Mn 原子之间以金属键连接, 看做 Mn 与 Mn 原子之间共用一对电子, 即  $25 + 1 + 2n = 36$ , 解得  $n = 5$   $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ 。

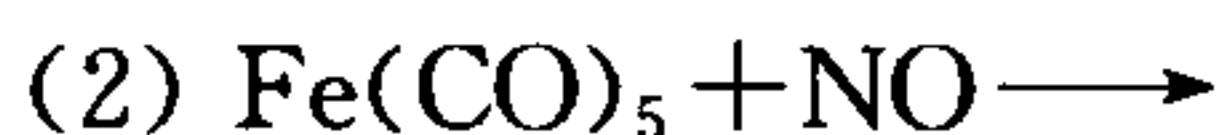
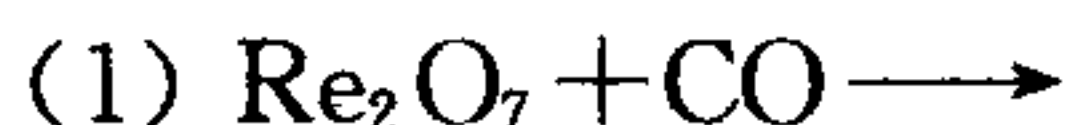
(C) 存在。该分子是双聚体, 铁原子之间存在金属键, 这样就可以少一个 CO 配体, 所以  $n = 9$ , 即  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu_2-\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3$ 。

(D) 存在。  $28 + 2n = 36, n = 4$ , 即  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。

它们的空间结构分别为



【例 2】利用 EAN 规则, 完成下列各反应:



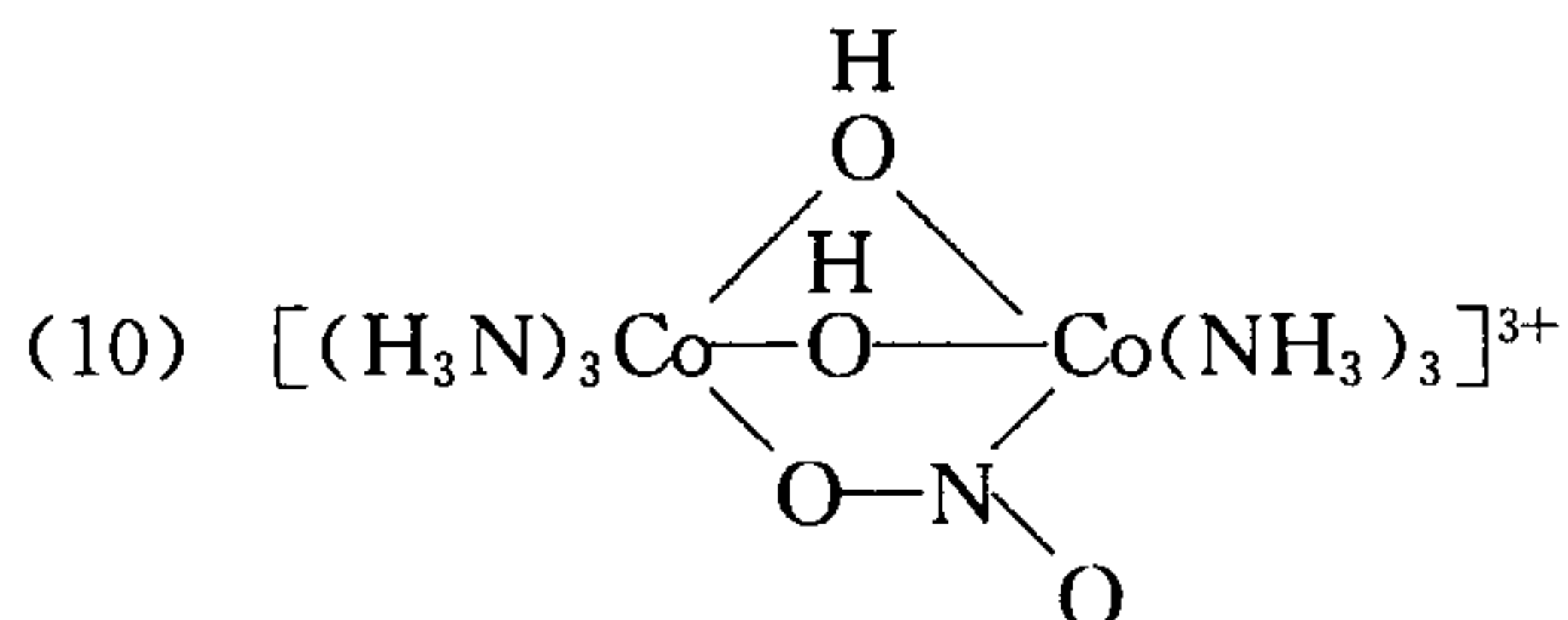
解答 (1)  $\text{Re}_2\text{O}_7 + 17\text{CO} \longrightarrow \text{Re}_2(\text{CO})_{10} + 7\text{CO}_2$  (Re 是 VII B 族元素, 应与 Mn 的羰基化合物分子式相同)



在金属亚硝酰配合物中, 亚硝酰直线配位时是三电子配体, 可以看做 NO 分子的  $\pi^*$  反键轨道上的一个电子转移给金属原子, 使金属原子在形式上带负电荷, 而亚硝酰在形式上变为  $\text{NO}^+$  离子,  $\text{NO}^+$  与 CO 是等电子体, 因而是等效的配位体。直线配位的 NO 的氧化数为 +1, 因此, 在  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  和  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  中, Fe 和 Co 的氧化态分别为 -2 和 -1。

【例 3】指出下列配合物的中心离子及价数, 配体及配位数, 配离子的电荷和配合物名称。

- (1)  $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$   
 (2)  $[\text{CoCl}(\text{SCN})(\text{en})_2]\text{NO}_2$   
 (3)  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{OH})(\text{py})]\text{Cl}$   
 (4)  $[\text{Pt}(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_2]$   
 (5)  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{ONO})_6]$   
 (6)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$   
 (7)  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$   
 (8)  $[\text{Pt}(\text{py})_4][\text{PtCl}_4]$   
 (9)  $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$



### 解答

编号	中心离子及(价数)	配体及(配位数)	配离子电荷	配合物名称
1	Co(Ⅲ)	$\text{NCS}^-$ 、 $\text{NH}_3$ (6)	2+	氯化异硫氰酸根·五氨合钴(Ⅲ)
2	Co(Ⅲ)	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、en(6)	+	亚硝酸氯·硫氰酸根·二(乙二胺)合钴(Ⅲ)
3	Pt(Ⅱ)	$-\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{OH}$ 、py(4)	+	氯化硝基·氨·羟氨·吡啶合铂(Ⅱ)
4	Pt(Ⅱ)	$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ (4)	0	氨基·硝基·二氨合铂(Ⅱ)
5	Co(Ⅲ)	$\text{ONO}^-$ (6)	3-	六亚硝酸根合钴(Ⅲ)酸二钾钠
6	Co(Ⅲ)	$-\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ (6)	0	三硝基·三氨合钴(Ⅲ)
7	Ag(Ⅰ)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (2)	3-	二(硫代硫酸根)合银(Ⅰ)酸钠
8	Pt(Ⅱ), Pt(Ⅱ)	py、 $\text{Cl}^-$ (4)	2+, 2-	四氯合铂(Ⅱ)酸四(吡啶)合铂(Ⅱ)
9	Cr(Ⅲ), Cr(Ⅲ)	$\text{OH}^-$ 、 $\text{NH}_3$ (6)	5+	氯化 $\mu$ -羟·二[五氨合铬(Ⅲ)]
10	Co(Ⅲ), Co(Ⅲ)	$\text{OH}^-$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ (6)	3+	二( $\mu$ -羟)· $\mu$ -亚硝酸根(O, N)·二[三氨合铬(Ⅲ)]离子

【例 4】根据下列配合物的名称,写出它们的化学式。

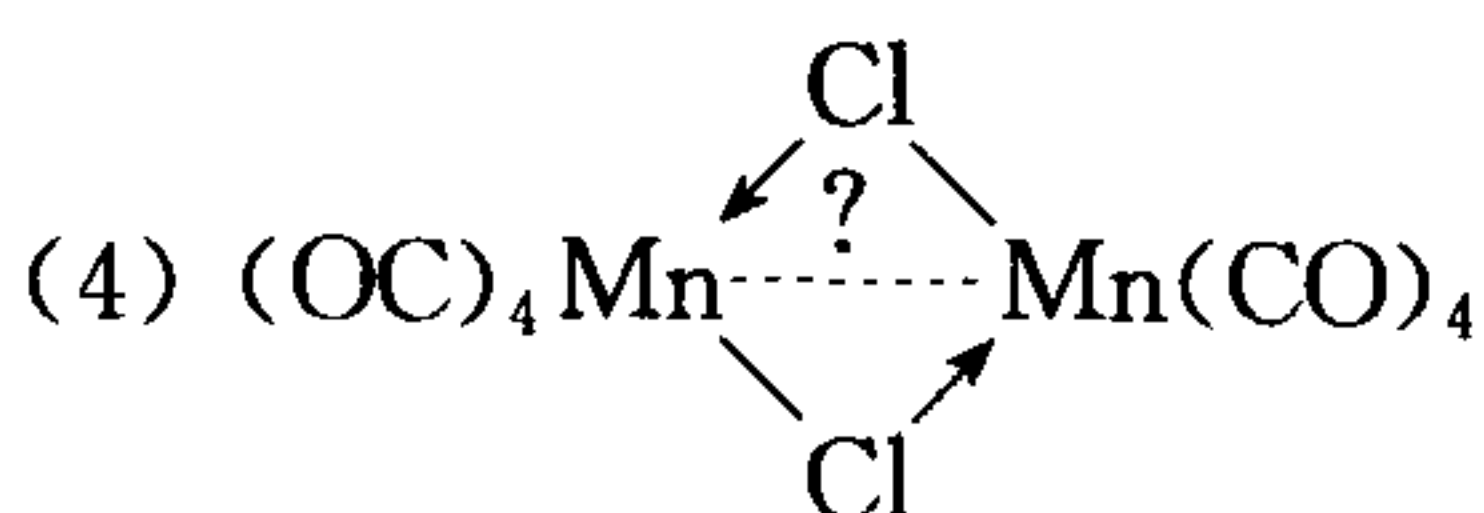
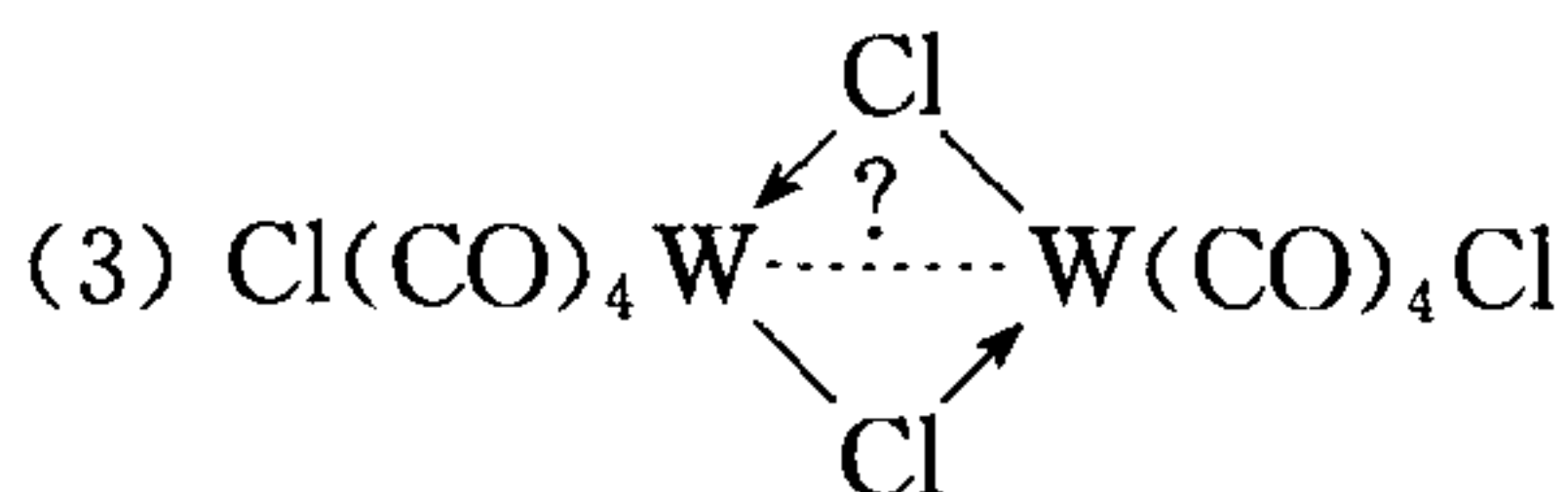
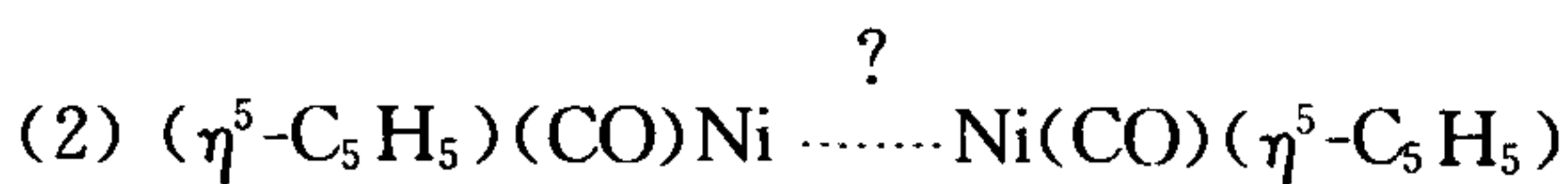
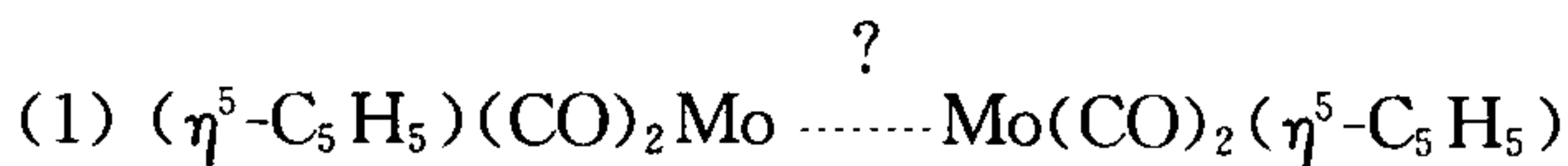
- (1) 硫酸氯·氨·二(乙二胺)合铬(Ⅲ)

- (2) 六氰合钴(Ⅲ)酸六氨合铬(Ⅲ)
- (3) 二氯·草酸根·(乙二胺)合铁(Ⅲ)酸根离子
- (4) 氯化二( $\mu$ -氯)·二[二氨合铂(Ⅱ)]
- (5) 三氯·(乙烯)合铂(Ⅱ)酸钾
- (6) 硝酸羟·二氨·三水合铬(Ⅲ)
- (7) 二氯·二(甲胺)合铜(Ⅱ)
- (8) 四硝基·二氨合钴(Ⅲ)酸二硝基·四氨合钴(Ⅲ)

**解答**

- (1)  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{SO}_4$
- (2)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
- (3)  $[\text{Fe}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]^-$
- (4) 
$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{H}_3\text{N})_2\text{Pt} \quad \text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Cl}_2$$
- (5)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$
- (6)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_2\text{OH}](\text{NO}_3)_2$
- (7)  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$
- (8)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$

**【例 5】** 为了满足 EAN 规则, 下列哪些分子结构中应当存在金属-金属键? 如果存在的话, 请指出其键级。(注: 对于 M—M 单键而言, 每个金属原子相当于一个单电子给予体)



**解答** (1) 有金属键存在。



令金属与金属之间的键级为  $x$

$$5 \times 1 + 2 \times 2 + 6 + x = 18 \quad \text{解得 } x = 3$$



(把  $\text{C}_5\text{H}_5$  与  $\text{Mo}$  的氧化数都看做零)

$\therefore \text{Mo}-\text{Mo}$  之间的键级为 3

(2) 有金属键存在

$$5 \times 1 + 2 \times 1 + 10 + x = 18 \quad \text{解得 } x = 1$$

$\therefore \text{Ni}-\text{Ni}$  之间的键级为 1

(3) 无金属键存在 ( $\text{Cl}$  氧化数为  $-1$ ,  $\text{W}$  氧化数为  $+2$ )

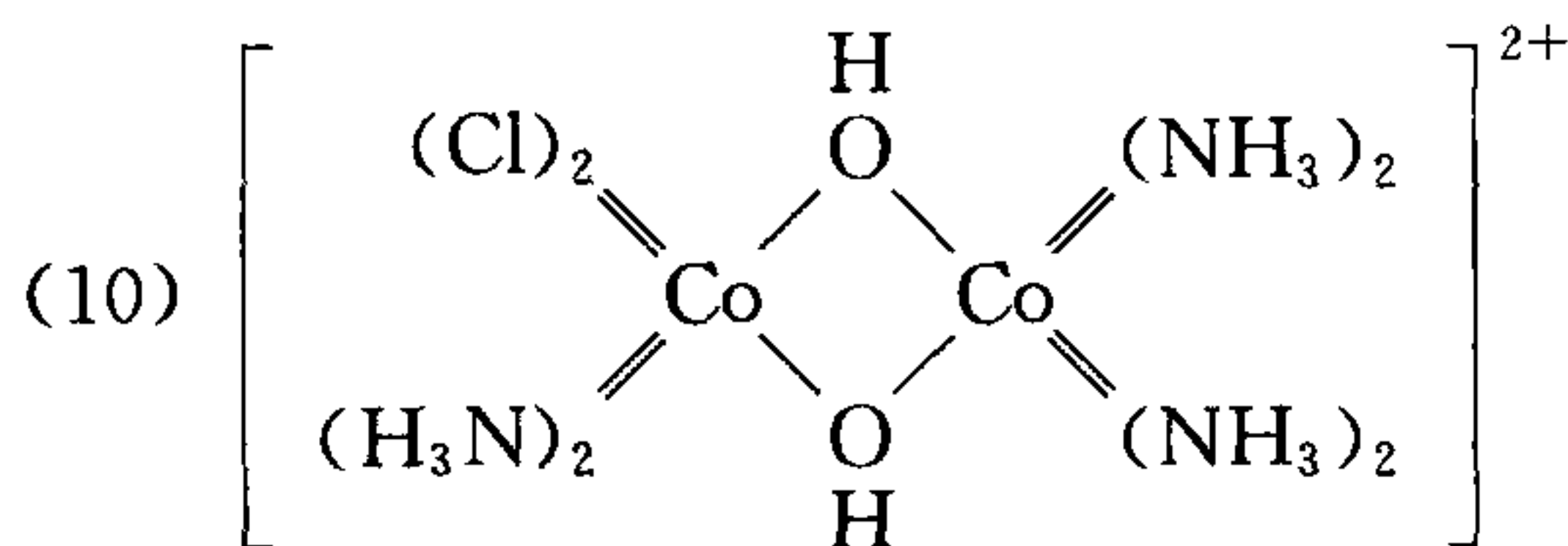
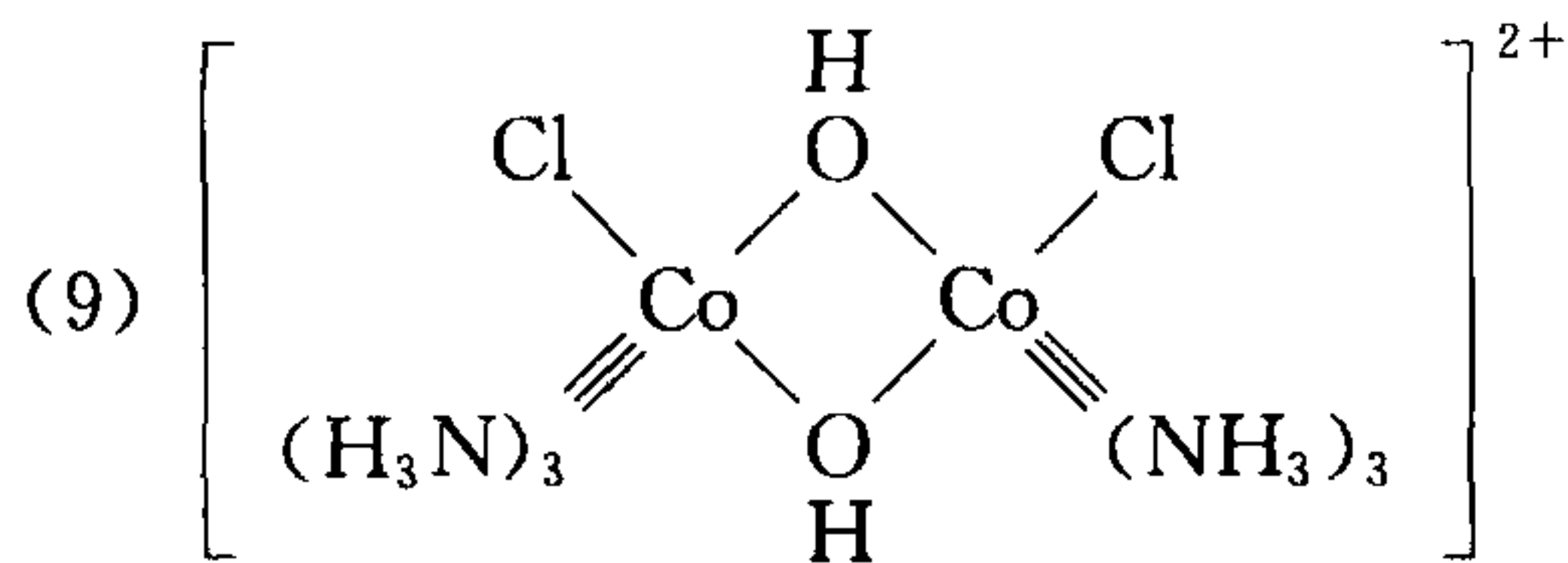
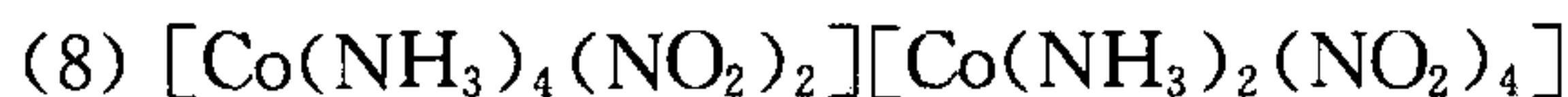
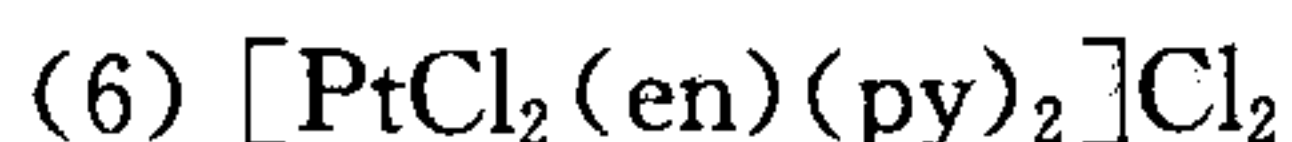
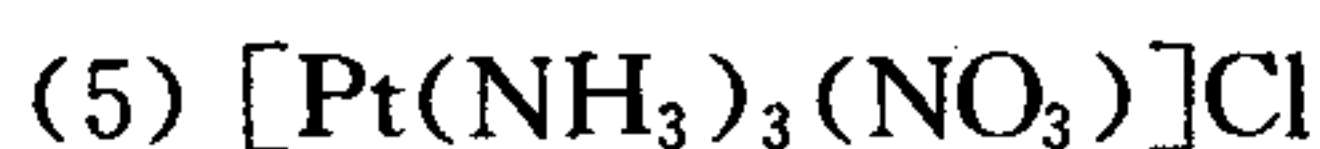
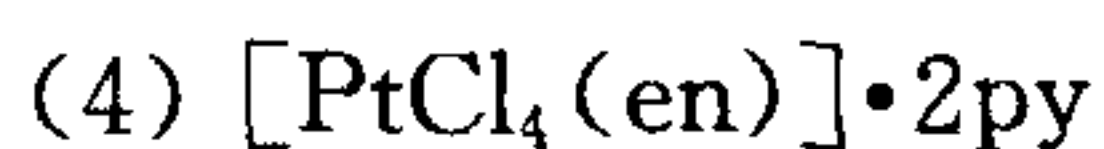
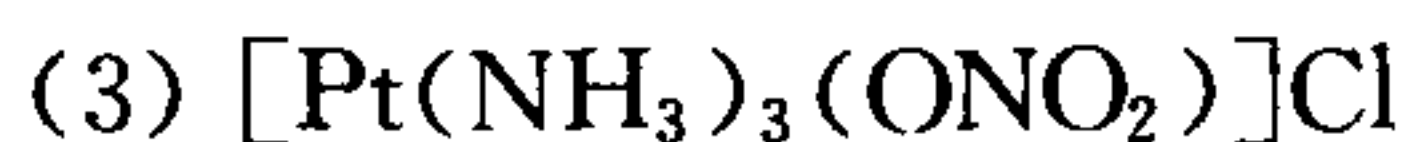
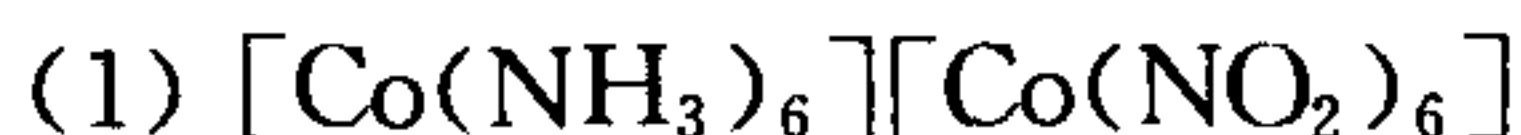
$$2 \times 1 + 2 \times 4 + 2 \times 2 + (6 - 2) + x = 18, \quad \text{解得 } x = 0$$



(4) 无金属键存在

$$2 \times 4 + 2 \times 2 + (7 - 1) + x = 18 \quad \text{解得 } x = 0$$

**【例 6】** 指出下列配合物哪些互为异构体, 并写出各类异构体的名称及其特点



**解答** (5)、(7)互为电离异构,其特点是内界和外界相互交换了  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  离子,或者说仅是电离出来的外界离子不同。

(4)、(6)互为溶剂合异构,其特点是溶剂分子吡啶(py)在(4)中未参与配位,在(6)中参与配位。

(3)、(5)互为键合异构,其特点是配体  $\text{NO}_3^-$  在两种配合物中提供的配位原子不同。

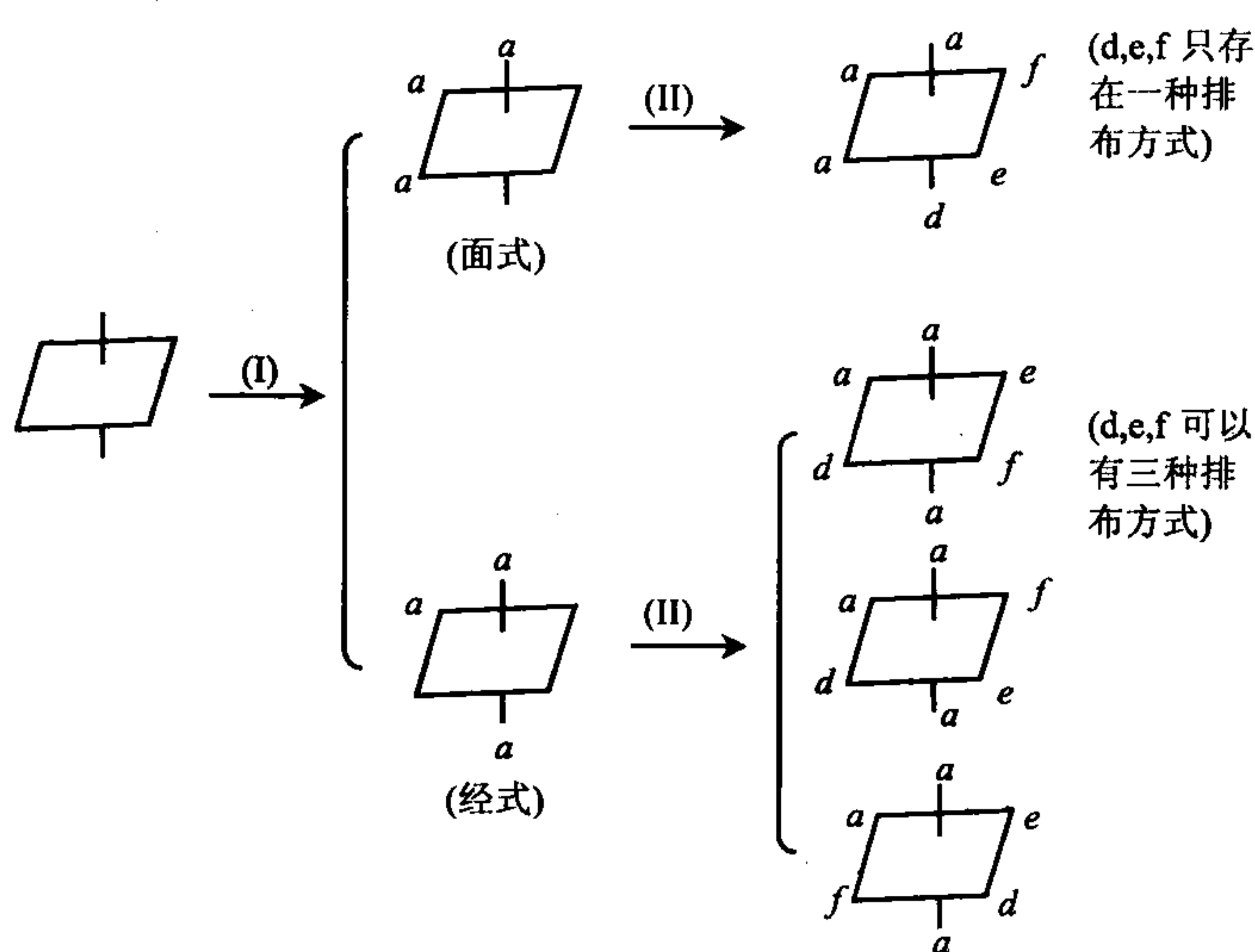
(1)、(2)、(8)互为聚合异构,其特点是它们的最简式(实验式)都是相同的,为  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ 。

(1)、(8)和(9)、(10)都是配位异构,其特点是配体与中心离子以不同方式配位。

**【例 7】**试画出(1) $[\text{Ma}_3\text{def}]$ , (2) $[\text{M}(\widehat{\text{AB}})_2\text{ef}]$ 八面体构型配合物的所有几何异构体,若有对映体必须标明对映关系。(小写英文字母表示单齿配体,大写英文字母表示多齿配体中的配位原子)

**解答** 随着配合物中配体和配位原子种类的增多,配体齿数的增大,其几何异构体数目也相应增多。对几何异构体数目多的配合物,常常会出现少算或重复计数的错误,因此需要用更合理的计数方法。我们介绍一种直接图示法来确定该题两种配合物类型的几何异构体数目,然后根据对称性,再确定有无对映体。

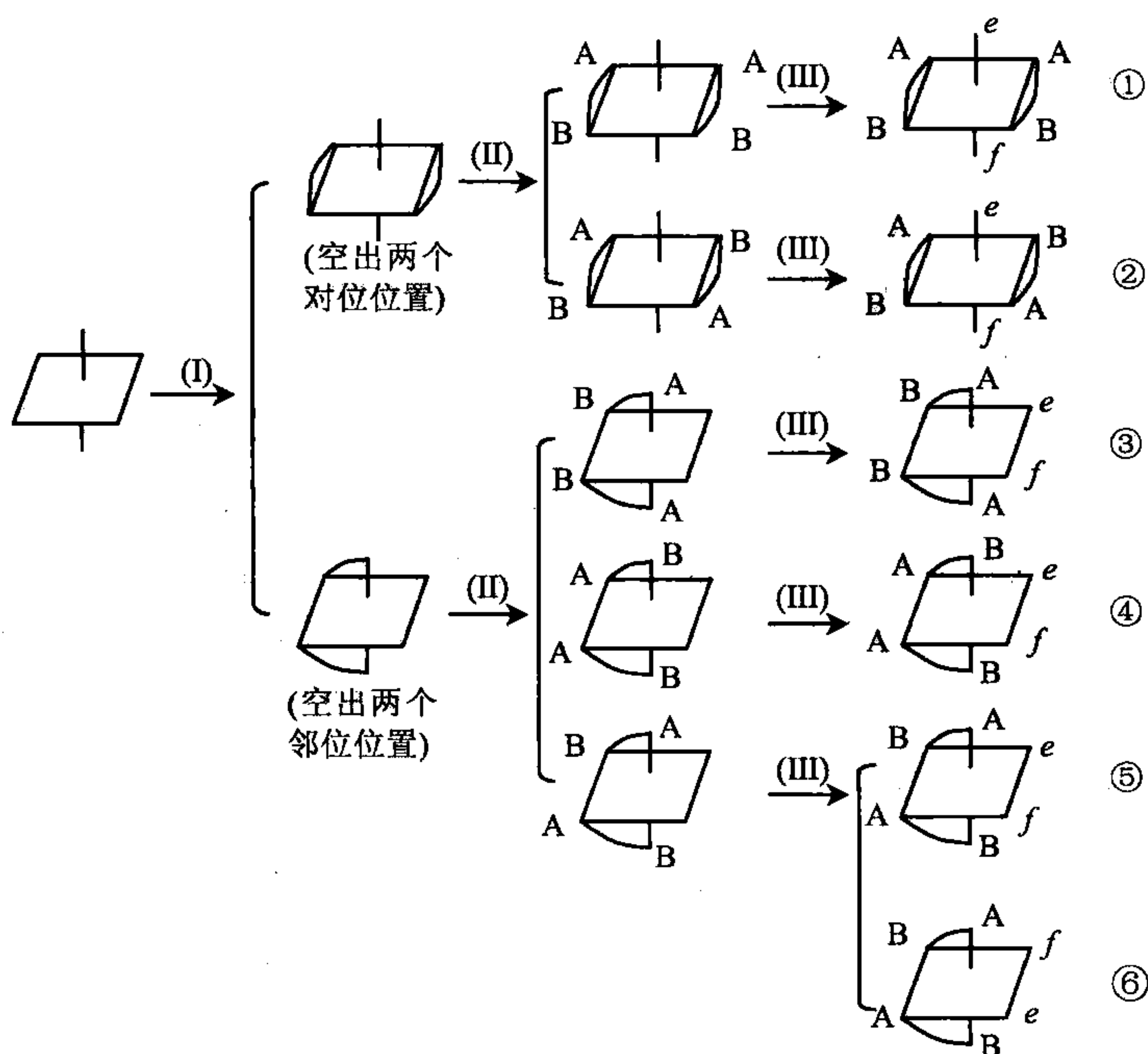
(1) 对于 $[\text{Ma}_3\text{def}]$ 中仅含单齿配体时,先确定同种配体的相对排布方式(I),然后再推算不同种配体的排布方式(II):



所以 $[Ma_3def]$ 八面体构型配合物有四种几何异构体。

对于经式排布的三种几何异构体都存在对称面(即 a、d、e、f 四个配体,组成的正方形平面),所以它们都没有对映体,只有面式排布的一种几何异构体存在对映体,所以其空间异构体数目为5(1)。

(2) 对于 $[M(\widehat{AB})_2ef]$ 中既含有多齿配体,又有单齿配体时,先确定多齿环的相对排布方式(I),其次在固定环的相对位置下,推算环中配位原子的相对排布方式(II),最后再推算单齿配体的排布方式(III):



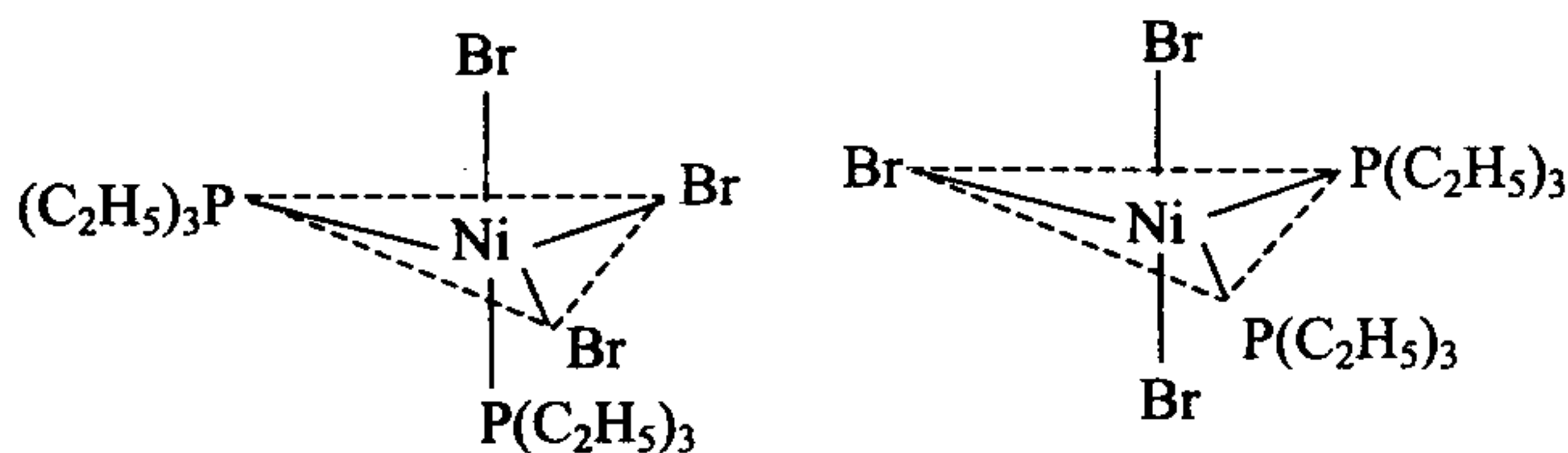
所以 $[M(\widehat{AB})_2ef]$ 八面体型配合物有六种几何异构体。在这六种几何异构体中,除了①构型中存在对称面(过 e、f 垂直平分 AA、BB 边的平面)外,其余五种几何异构体均无对称面或对称中心,构成五对对映体,所以其立体异构体数目为11(5)。

**【例 8】**化学式为  $Ni[P(C_2H_5)_3]_2Br_3$  的化合物,是极性分子,但难溶于水而易溶于苯,其苯溶液不导电,试画出该化合物所有可能的几何异构体,若有对映体,必须标明对映关系。

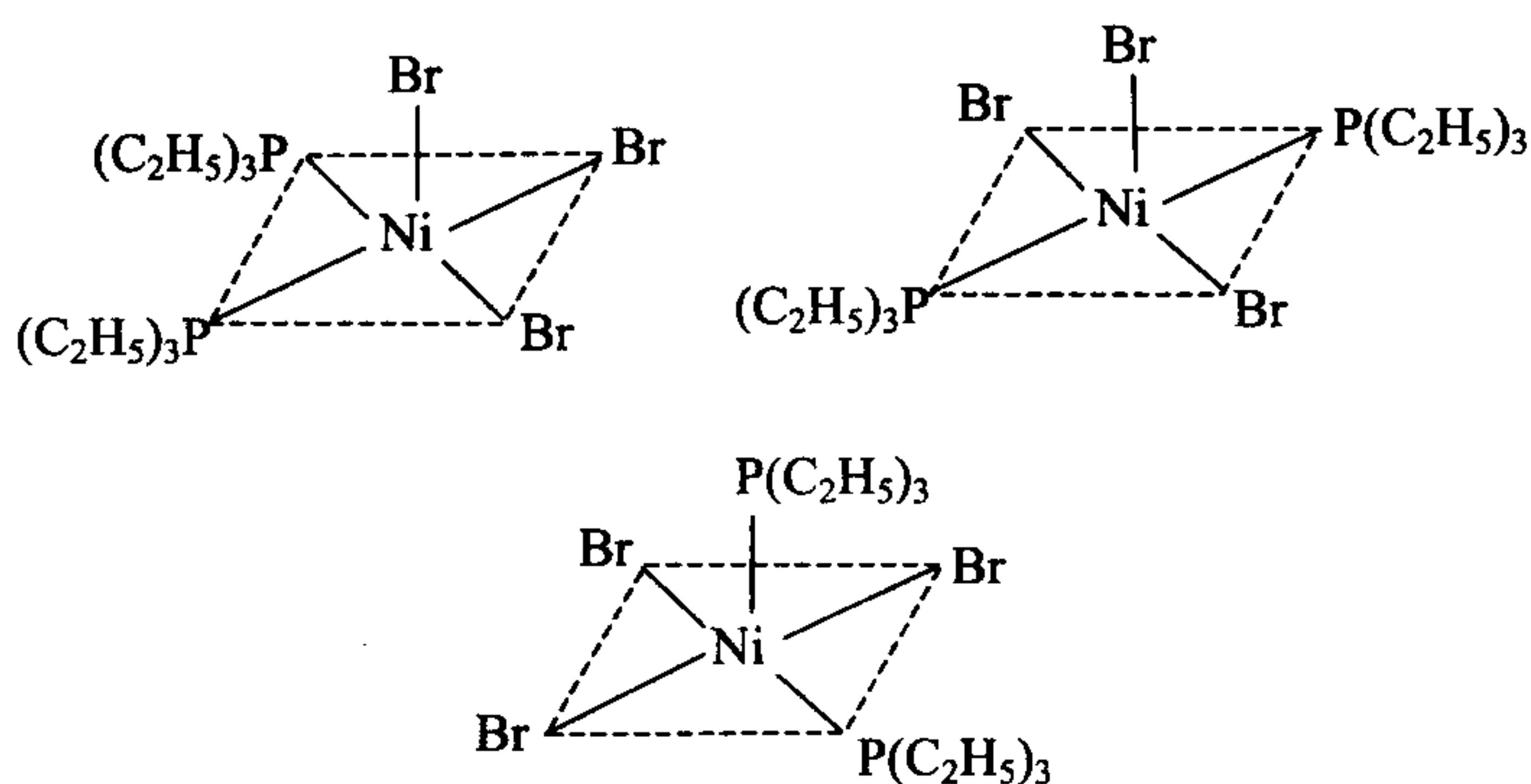
**解答** 因为该分子有极性,所以必须排除化学键对称的分子构型;该化合物难溶于水,所以不存在简单离子置于外界,因此该化合物所有可能的几何异构体

如下：

三角双锥型：



四方锥型：



这五种几何异构体都存在对称面，所以它们都不存在对映体。

**【例 9】** 什么是自旋-禁阻跃迁？说明为什么  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  配离子几乎是无色的？

**解答** 凡是不成对电子的总自旋数 ( $S$ ) 发生改变的电子跃迁是自旋-禁阻跃迁。

根据晶体场理论， $\text{Mn}^{2+}$  的价电子为  $3d^5$ ，在八面体中高自旋组态为  $(t_{2g})^3(e_g)^2$ ，这五个单电子的自旋都是平行的。当电子吸收适当的能量后，从低能级的  $t_{2g}$  轨道跃迁到高能级的  $e_g$  轨道时，其自旋方向要发生改变，而这种跃迁是自旋-禁阻的，即发生这种跃迁的几率很小，对光的吸收很弱，所以  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  离子几乎是无色的。

**【例 10】** 用配合物的价键理论，填写下列表中空格：

	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{CoF}_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
$\mu(\mu_B)$	5.0	0	0.0	2.3	5.3	5.3
杂化类型	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
高低自旋						
几何构型						



**解答**

- |               |               |               |
|---------------|---------------|---------------|
| (1) $sp^3d^2$ | (2) $d^2sp^3$ | (3) $dsp^2$   |
| 高自旋           | 低自旋           | 低自旋           |
| 正八面体          | 正八面体          | 平面四方          |
| (4) $d^2sp^3$ | (5) $sp^3d^2$ | (6) $sp^3d^2$ |
| 低自旋           | 高自旋           | 高自旋           |
| 正八面体          | 正八面体          | 正八面体          |

**【例 11】**用配合物的晶体场理论,完成下列表中空格:

配离子	$P(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_0(\text{cm}^{-1})$	$d^n$	$\mu(\mu_B)$ 计算值	未成对 电子数
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	28000	21000			
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	25500	7800			
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	17600	10400			
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-}$	17600	33000			

**解答**

	4	4.90	4
	5	5.92	5
	6	4.90	4
	6	0	0

**【例 12】**第一过渡周期的二价金属离子的半径如下表所示。写出它们在正八面体弱场中的 d 电子排布并解释离子半径变化的规律性。

离子	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ti}^{2+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$d^n$	$d^0$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
$r(\text{\AA})$	0.99	0.80	0.73	0.80	0.90	0.85	0.80	0.76	0.80	0.83

**解答**

$\text{Ti}^{2+}$	$\text{V}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$
$(t_{2g})^2(e_g)^0$	$(t_{2g})^3(e_g)^0$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	
$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^4$	

在没有配体场效应的情况下,同一周期中相同氧化态的过渡金属离子的半径自左向右要逐渐减小。若以离子半径对离子的 d 电子数作图,可以绘出一条规则下降

的平滑曲线,如图 10.2 中的虚线所示。但在配位化合物中,由于配体场效应的影响,离子半径随离子的 d 电子数的变化是不规则的,实际得到的是一条很不规则的曲线,即图中的实线。这条实线是高自旋八面体配合物中第一过渡系金属二价离子的相对半径(以  $d^0$  的离子半径为 1 作标准)对它们的 d 电子数的关系图。这种离子半径变化的规律性可以解释如下:

试把电子当作“云”来看,如果电子云能够均匀地分布于  $t_{2g}$  和  $e_g$ ,那么每加一个电子,3/5 的“云”应进入  $t_{2g}$  轨道,2/5 应进入  $e_g$  轨道。这样我们得到下表的“均匀分布”的电子数值,但实际电子数是下表的“实际分布”的数据(高自旋型)。

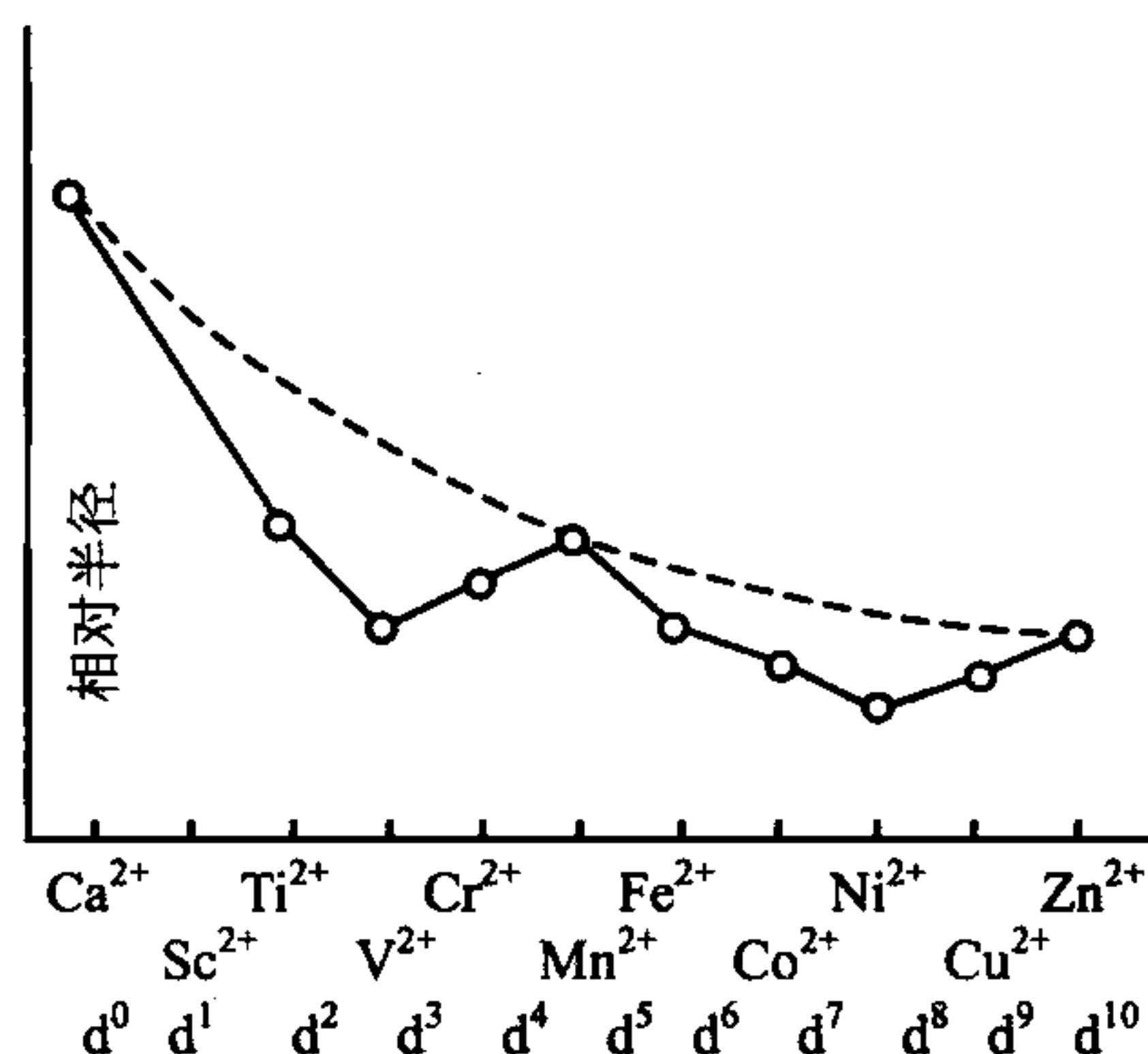


图 10.2 第一过渡系金属二价离子的相对半径(包括  $Ca^{2+}$  和  $Zn^{2+}$ )  
虚线是理论曲线

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
“均匀分布”	$e_g$	0	2/5	4/5	6/5	8/5	2	12/5	14/5	16/5	18/5	4
	$t_{2g}$	0	3/5	6/5	9/5	12/5	3	18/5	21/5	24/5	27/5	6
“实际分布”	$e_g$	0	0	0	0	1	2	2	2	2	3	4
	$t_{2g}$	0	1	2	3	3	3	4	5	6	6	6
$e_g(\text{实}) - e_g(\text{均})$	0	-2/5	-4/5	-6/5	-3/5	0	-2/5	-4/5	-6/5	-3/5	0	

根据分子轨道理论,  $t_{2g}$  轨道为非键轨道(在不考虑  $\pi$  配键的情况下),  $e_g$  轨道上的电子为反键电子,处于高能级,会排斥配体使键长增加,即金属-配体的键长增长,换言之金属离子的半径与  $t_{2g}$  电子无大关系,只随  $e_g$  电子的增加而增加。从表中最后一行  $e_g(\text{实}) - e_g(\text{均})$  的值来看:①  $d^0$  ( $Ca^{2+}$ ),  $d^5$  ( $Mn^{2+}$ ) 和  $d^{10}$  ( $Zn^{2+}$ ) 的值都为零,所以它们通过平滑虚线;②对于其他  $d^n$ ,此差值均为负值,这表示金属离子半径的缩短,所以实际半径小于“均匀分布”的半径,处于虚线之下;③实际曲线的双峰与表中的差值是对应的。所以配体场效应对第一过渡系金属离子半径产生了如图中的不规则的变化。

**【例 13】** 已知下列水溶液中的逐级平衡常数(25 °C)

	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>2</sub>	lgK <sub>3</sub>	lgK <sub>4</sub>	lgK <sub>5</sub>
Cu <sup>2+</sup> + 5NH <sub>3</sub>	4.15	3.50	2.89	2.13	-0.52
Cu <sup>2+</sup> + 3en	10.72	9.31	-1.0		
Cu <sup>2+</sup> + 2dien	16.0	5.0			
Cu <sup>2+</sup> + 2ptn	11.1	9.0			

其中 en, dien, ptn 分别为 H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>。

- (1) 在配合物 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-n</sub>]<sup>2+</sup> 中, 哪个最稳定?
- (2) 在上面给出的所有配合物中, 哪个最稳定?
- (3) 为什么比起 [Cu(en)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 和 [Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 来, [Cu(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 特别不稳定?
- (4) [Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 的两种几何异构体中, 哪一种主要的?

**解答** (1) 当 n=4 时, 即 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 最稳定。

(2) 从表中数据看, [Cu(dien)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 最稳定。

(3) 由于 Cu<sup>2+</sup> 的八面体配合物发生姜-泰勒畸变, 而 [Cu(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 中具有三个双齿配体, 畸变使螯环产生张力, 所以 [Cu(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 特别不稳定。

(4) 根据(3)中给出的理由, 反式-[Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 应是主要的。

**【例 14】** 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。

**解答** 当配体给出电子对, 与中心体形成 σ 配键时, 如果中心体的某些 d 轨道有孤对电子, 而配体有空的 π 分子轨道(如 CO 分子轨道中有空的 π\* 反键轨道)或空的 p、d 轨道(如 PPh<sub>3</sub> 的磷原子上有空的 3d 轨道), 而且又满足轨道重叠的对称性要求, 则中心体上的孤对电子也可以反过来给予配体, 形成配键, 这种配键称为反馈 π 键。

乙烷和乙烯混合气体通过银盐溶液之所以能够被分离, 是因为乙烯与 Ag<sup>+</sup> 离子生成了稳定的配离子的缘故。乙烯分子轨道中有充满电子的 π(2p) 成键轨道和空的 π\*(2p) 反键轨道(如图 10.3a), 而 Ag<sup>+</sup> 离子的外层电子结构为 4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>。当 Ag<sup>+</sup> 离子与乙烯结合时, 乙烯的占有电子的 π 轨道和 Ag<sup>+</sup> 离子的 5s 空轨道重叠, 乙烯上的 π 电子进入 Ag<sup>+</sup> 离子的 5s 轨道形成 σ 配键; 同时 Ag<sup>+</sup> 离子的占有电子的 4d 轨道(如 d<sub>xy</sub>) 和乙烯分子轨道中的空的 π\* 反键轨道重叠, 电子从 Ag<sup>+</sup> 离子的 d<sub>xy</sub> 轨道进入乙烯的 π\* 反键轨道, 形成了反馈 π 键(如图 10.3b)。

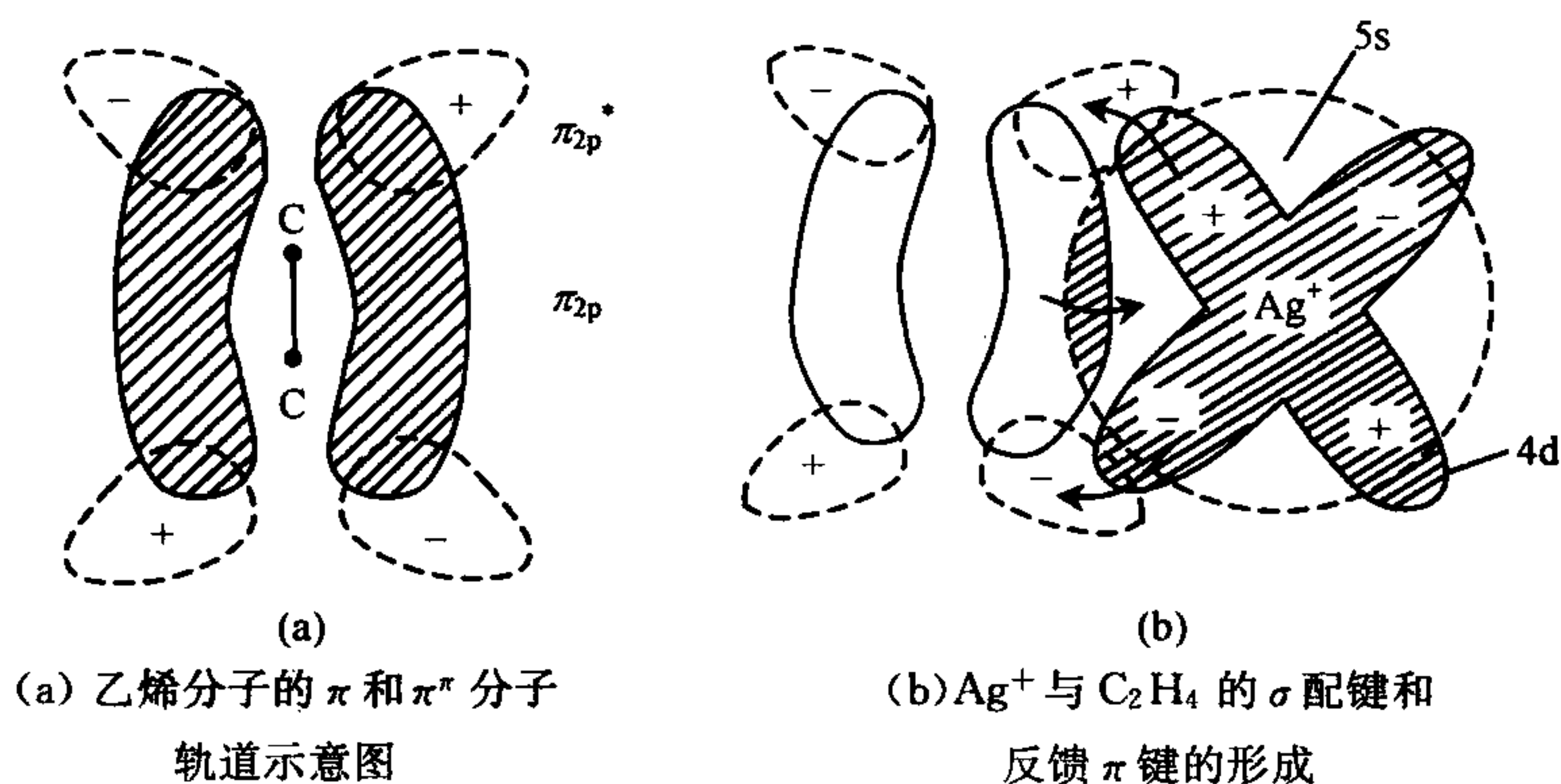


图 10.3

## 习 题

### 一、选择题

- 根据有效原子序数规则(EAN),下列化学式中正确的是( )。  
 (A)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$       (B)  $\text{Fe}(\text{CO})_4$       (C)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$       (D)  $\text{Fe}(\text{CO})_6$
- 在  $\text{H}_x\text{Co}(\text{CO})_4$  中,  $x$  值应为( )。  
 (A) 1      (B) 2      (C) 3      (D) 4
- 下列离子中,配位能力最差的是( )。  
 (A)  $\text{ClO}_4^-$       (B)  $\text{SO}_4^{2-}$       (C)  $\text{PO}_4^{3-}$       (D)  $\text{NO}_3^-$
- 根据晶体场理论,在一个八面体强场中,中心离子 d 电子数为( )时,晶体场稳定化能最大。  
 (A) 9      (B) 6      (C) 5      (D) 3
- 在正方形配体场中,3d 轨道将分裂成( )个能级。  
 (A) 1      (B) 2      (C) 3      (D) 4
- 根据十八电子规则,  $[(\text{OC})_3\text{Ni}-\text{Co}(\text{CO})_3]^z$  中  $z$  的值为( )。  
 (A)  $+(1)$       (B)  $3+$       (C)  $3-$       (D) 0
- 某金属离子形成配合物时,在八面体弱场中,磁矩为  $4.98\mu_B$ ,而在八面体强场中,磁矩为零,该金属可能为( )。  
 (A)  $\text{Cr}(\text{III})$       (B)  $\text{Mn}(\text{II})$       (C)  $\text{Mn}(\text{III})$       (D)  $\text{Fe}(\text{II})$
- 下列配离子中,分裂能  $\Delta_o$  最大的是( )。



- (A)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (B)  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   
 (C)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (D)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
9. 下列配离子中,既不显蓝色又不显紫色的是( )。  
 (A)  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  (B)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (C)  $\text{CuCl}_4^{2-}$  (D)  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$
10. 下列结构中,存在金属-金属键的是( )。  
 (A)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (B)  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (C)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (D)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
11. 血液中,红色素是血红蛋白,它是一种卟啉环配合物,其中心离子是( )。  
 (A)  $\text{Fe}(\text{II})$  (B)  $\text{Fe}(\text{III})$  (C)  $\text{Mg}(\text{II})$  (D)  $\text{Co}(\text{II})$
12. M 为中心原子, a、b、d 为单齿配体,下列各配合物中有顺、反异构体的是( )。  
 (A)  $\text{Ma}_2\text{bd}$ (平面四方) (B)  $\text{Ma}_3\text{b}$   
 (C)  $\text{Ma}_2\text{bd}$ (四面体) (D)  $\text{Ma}_2\text{b}$ (平面三角形)
13. 比较下列各对配合物的稳定性,不正确的是( )。  
 (A)  $[\text{HgCl}_4]^{2-} < [\text{HgI}_4]^{2-}$  (B)  $[\text{AlF}_6]^{3-} > [\text{AlBr}_6]^{3-}$   
 (C)  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} < [\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  (D)  $\text{Ag}(\text{en})^+ < \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
14. 比较下列各对配离子的分裂能,正确的是( )。  
 (A)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (B)  $[\text{CoCl}_6]^{4-} < [\text{CoCl}_4]^{2-}$   
 (C)  $[\text{CoCl}_6]^{3-} > [\text{CoF}_6]^{3-}$  (D)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} < [\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$
15. 下列配合物或配离子中,没有反馈  $\pi$  键的是( )。  
 (A)  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$  (B)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  (C)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (D)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$
16. 下列配合物中,有顺磁性的是( )。  
 (A)  $\text{ZnF}_4^{2-}$  (B)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (C)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (D)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
17. 按照 18 电子规则,下列配合物中应当以双聚体存在的是( )。  
 (A)  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})$  (B)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (C)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (D)  $\text{Co}(\text{CO})_4$
18. 下列配合物中,不存在金属-金属键的是( )。  
 (A)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (B)  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (C)  $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$  (D)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
19. 下列配合物可能是平面四方,也可能是八面体构型,其中  $\text{CO}_3^{2-}$  可起螯合剂作用的是( )。  
 (A)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$  (B)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$   
 (C)  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{NH}_3)\text{CO}_3]$  (D)  $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{CO}_3]$
20. 在八面体的  $\text{Fe}^{2+}$  离子的配合物中,高自旋状态与低自旋状态的晶体场稳定化能差值的绝对值为( )。  
 (A)  $4 Dq$  (B)  $16 Dq$  (C)  $20 Dq$  (D)  $24 Dq$

21. 两种配合物 $[\text{PtBr}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_2$  和 $[\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]\text{Br}$  互为( )。
- (A) 键合异构 (B) 配位异构 (C) 电离异构 (D) 聚合异构
22. 下列配离子稳定性从大到小的排列顺序中,正确的是( )。
- (A)  $\text{HgI}_4^{2-} > \text{HgCl}_4^{2-} > \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$   
 (B)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} > \text{Co}(\text{SCN})_4^- > \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$   
 (C)  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+} > \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} > \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$   
 (D)  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-} > \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} > \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
23. 下列物种中, $\nu_{\text{N-O}}$ 最小的是( )。
- (A)  $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{4-}$  (B)  $[\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$   
 (C)  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$  (D)  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NO})]^-$
24. CO之所以与零或低氧化态金属有很强的配位能力,主要原因是( )。
- (A) CO是强的电子对给予体 (B) CO与金属原子之间的排斥力小  
 (C) CO有强烈的极化作用 (D) 增加了形成 $\pi$ 键的机会
25. 试用软硬酸碱原则,预言下列反应进行的方向,向左进行的是( )。
- (A)  $\text{HI} + \text{NaF} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{NaI}$  (B)  $\text{AlI}_3 + 3\text{NaF} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3\text{NaI}$   
 (C)  $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{S}$  (D)  $\text{TiF}_4 + 2\text{TiI}_2 \rightleftharpoons \text{TiI}_4 + 2\text{TiF}_2$

## 二、填空题

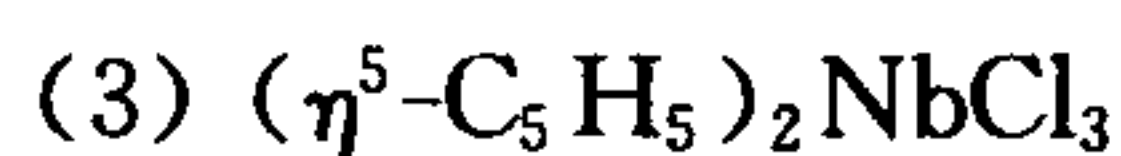
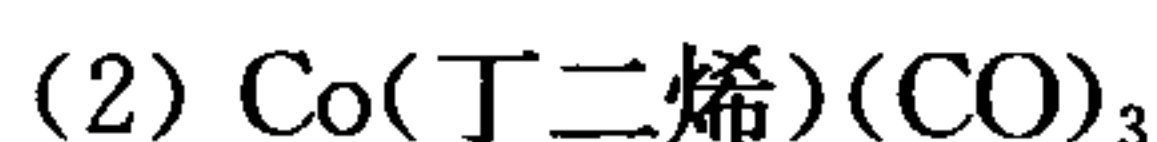
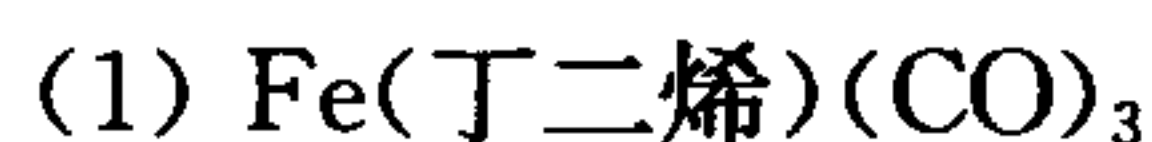
- $[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)\text{py}]$ 的几何异构体数目为\_\_\_\_\_。
- 一些配合物中,含有配体 $\text{Pph}_3$ ,该配体的名称是\_\_\_\_\_,它是\_\_\_\_\_齿配体。EDTA是\_\_\_\_\_齿配体。
- 配体 $\text{F}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CN}^-$ 和 $\text{OH}^-$ 在光谱化学序列中的顺序是\_\_\_\_\_。
- $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的三种溶剂合异构体分别为\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,  
 $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ 的键合异构体是\_\_\_\_\_。
- $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$ 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 都是\_\_\_\_\_ (高、低)自旋配离子,其中心离子 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 均以\_\_\_\_\_杂化轨道与 $\text{CN}^-$ 成键; $\text{MnCl}_6^{4-}$ 和 $\text{FeCl}_6^{3-}$ 都是\_\_\_\_\_ (高、低)自旋配合物,其中心离子 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 均以\_\_\_\_\_杂化轨道与 $\text{Cl}^-$ 离子成键。
- 分裂能 $\Delta$ 的大小主要依赖于配合物的\_\_\_\_\_,中心离子的\_\_\_\_\_和d轨道的\_\_\_\_\_。此外,还同配体的种类有很大的关系,如 $\text{CN}^-$ 、CO配体的配合物的 $\Delta$ 值高,是因为它们都是\_\_\_\_\_配体。
- 若将 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 溶解于液氨中,并加入过量金属钾,得到一种黄色的配合物

- $K_4[Ni(CN)_4]$ 。在 $[Ni(CN)_4]^{4-}$ 配离子中, Ni 是处在\_\_\_\_\_氧化态, 它与\_\_\_\_\_是等电子体; 它们的空间构型也相同, 是\_\_\_\_\_。
8. 配合物 $[(C_5H_5)V(CO)_4]$ 在液氨中能被金属钠还原, 产生 $[(C_5H_5)V(CO)_3]^{n-}$ 负离子,  $n$  值等于\_\_\_\_\_。
9.  $Fe(CO)_5$  是一种羰基配合物, 其分子构型为\_\_\_\_\_, 中心原子的外层电子采用\_\_\_\_\_杂化轨道进行成键, 除了与羰基形成正常的配键外, 还形成\_\_\_\_\_键, 使金属与羰基之间的配位结合大大增加。形成此种键时, 中心原子是电子的\_\_\_\_\_体, 羰基配体是电子的\_\_\_\_\_体, 形成金属羰基化合物时, 金属大多处于\_\_\_\_\_氧化态。
10. 指出下列配合物中金属原子的表观氧化数(即每个配体均提供偶数电子时, 金属原子上所带的电荷):
- (1)  $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$  \_\_\_\_\_;
  - (2)  $Pt(CH_3)_2(PEt_3)_2$  \_\_\_\_\_;
  - (3)  $Me_3WCl_3$  \_\_\_\_\_;
  - (4)  $(\eta^5-C_5H_5)ZrCl_2$  \_\_\_\_\_;
  - (5)  $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3CH_3$  \_\_\_\_\_;
  - (6)  $Cr(CO)_4^{4-}$  \_\_\_\_\_;
  - (7)  $Mn(NO)_3(CO)$  \_\_\_\_\_;
  - (8)  $[Cr_2(CH_3)_8]^{4-}$  \_\_\_\_\_。
11.  $SCN^-$  作为配体时, 有时以 S 原子配位, 如 $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ , 有时以 N 原子配位, 如 $[Fe(NCS)_x]^{3-x}$ , 这是因为\_\_\_\_\_。
12. 按照 EAN 规则: (1) 在 NO 存在下, 光解  $Cr(CO)_6$  溶液, 得一配体全被取代的化合物为\_\_\_\_\_; (2) 写出 $Fe(CO)_2(C_5H_5)_2$  的结构式是\_\_\_\_\_。
13. 在八面体、四面体和正方形三类配合物中, 最常见的是\_\_\_\_\_配合物; 若中心原子(或离子)是  $d^7$ 、 $d^8$ 、 $d^9$  时, 也能形成\_\_\_\_\_配合物; 若中心原子(或离子)是  $d^0$ 、 $d^{10}$  和\_\_\_\_\_场中的  $d^5$  时, 还会生成\_\_\_\_\_配合物。
14.  $PtCl_2(NH_3)_2$  为\_\_\_\_\_几何构型, 它有\_\_\_\_\_种几何异构体, 其中\_\_\_\_\_式结构具有抗癌作用。
15. 根据 EAN 规则, 推出 $[(C_5H_5)_2Mo(NO)I]$  的结构为\_\_\_\_\_ (NO 为三电子给予体)。
16. 当用  $AgNO_3$  溶液处理化合物  $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$  时, 会产生\_\_\_\_\_, 将过滤后的溶液加热至沸, 再加入  $AgNO_3$  溶液, 无任何变化。当加入强碱并加热至沸, 放出\_\_\_\_\_, 同时产生\_\_\_\_\_沉淀。该配合物的结构简式为\_\_\_\_\_。

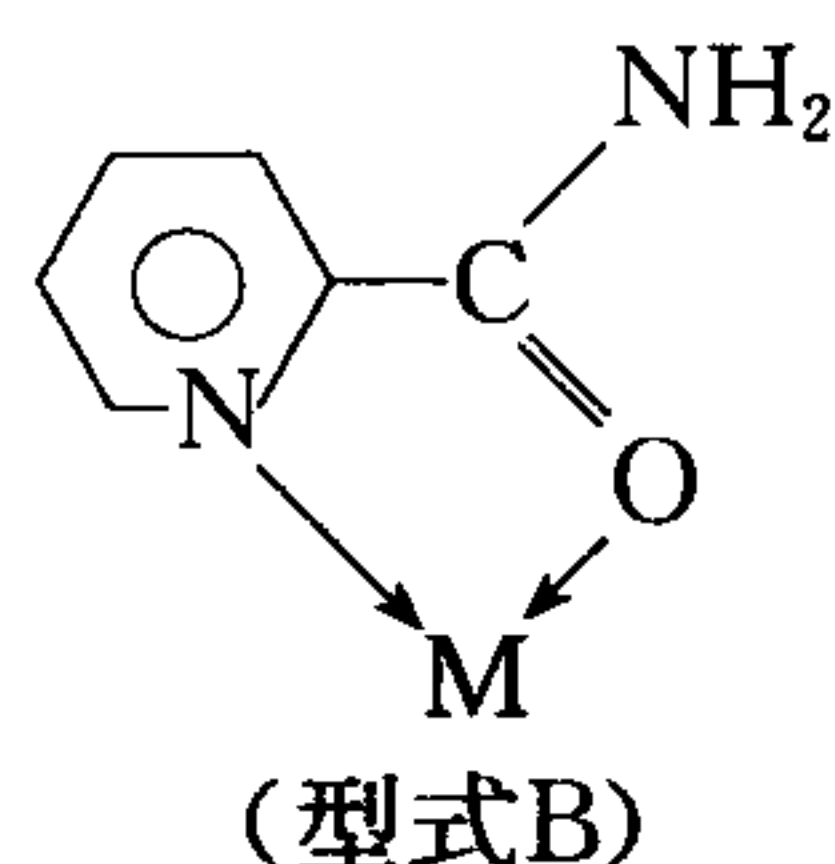
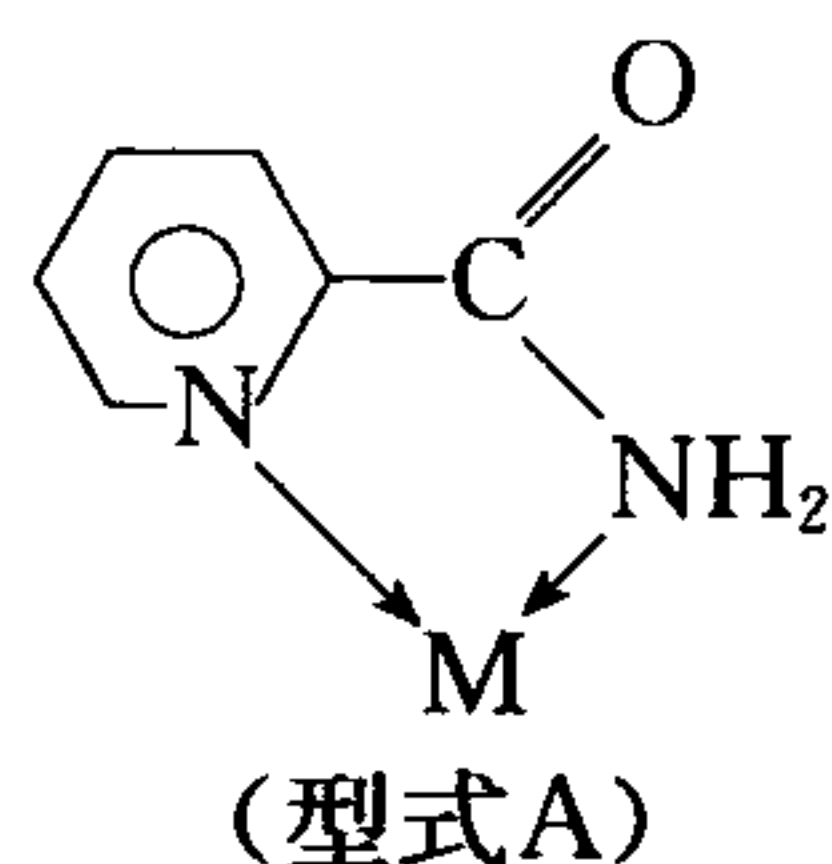
- \_\_\_\_\_，命名为\_\_\_\_\_，配离子几何异构体的数目为\_\_\_\_\_个。
17. 配离子  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  可见光谱的最大吸收峰在  $20400 \text{ cm}^{-1}$ ，则  $\Delta_o =$  \_\_\_\_\_  $\text{cm}^{-1}$ ， $1 \text{ Dq} =$  \_\_\_\_\_  $\text{cm}^{-1}$ 。在八面体场中， $d^3$  电子构型的晶体场稳定化能为\_\_\_\_\_  $\text{Dq}$ 。
18. 在下列各对配离子中，选出  $\Delta$  (分裂能) 比较大的一个 (用  $>$  或  $<$  表示)，并简要说明理由。
- (1)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ，  
其理由为\_\_\_\_\_；
- (2)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ，  
其理由为\_\_\_\_\_；
- (3)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，  
其理由为\_\_\_\_\_；
- (4)  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  \_\_\_\_\_  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ，  
其理由为\_\_\_\_\_。

### 三、问题与计算

1. 运用 EAN 规则判断下列化合物能否存在。



2. 吡啶-2-甲酰胺，简写为 piaH，可有两种方式起双齿配体的作用



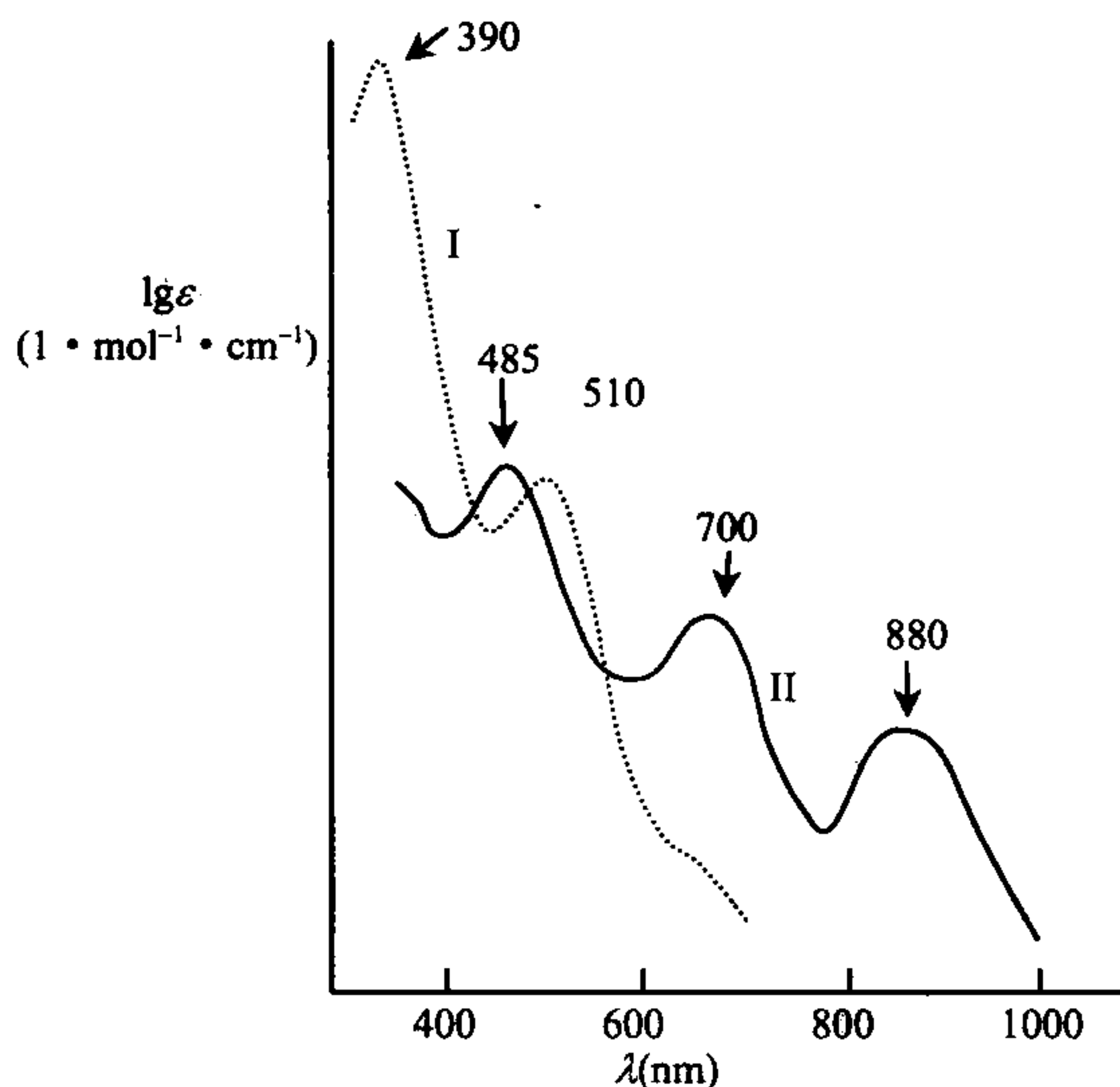
- (1) 如果按 B 种型式配位，画出  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{piaH})_2]^{2+}$  离子的可能存在几何异构体，并说明其旋光性。
- (2) 以 N、N 方式配位 (型式 A) 时，其可能的异构和型式如何？
3. 用晶体场理论，根据已给出的下列配离子的性质，写出 d 电子的排布并计算磁矩。



配离子	成对能 $P(\text{cm}^{-1})$	$\Delta_o(\text{cm}^{-1})$	d 电子排布	理论磁矩( $\mu_B$ )
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	22000	23000		
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	30000	13700		

4. 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? (已知  $\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\ominus} = +1.808 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}}^{\ominus} = -0.83 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^{\ominus} = +0.36 \text{ V}$ )
5. 根据软硬酸碱原则, 判断下列各反应的进行方向:
- (1)  $\text{CsI} + \text{LiF} \rightleftharpoons \text{LiI} + \text{CsF}$
  - (2)  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+ + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$
  - (3)  $\text{BeF}_2 + \text{HgI}_2 \rightleftharpoons \text{HgF}_2 + \text{BeI}_2$
  - (4)  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{CN})_6^{4-} + \text{H}_2\text{O}$
  - (5)  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CdS} + \text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{H}_2\text{O}$
6. 根据软硬酸碱原则, 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)  $[\text{HgF}_4]^{2-}$  和  $[\text{HgI}_4]^{2-}$
  - (4)  $[\text{PtF}_6]^{2-}$  和  $[\text{PtI}_6]^{2-}$
7. 试计算下列各高自旋离子在正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
- $\text{Fe}^{2+} \quad \text{Mn}^{2+} \quad \text{Mn}^{3+} \quad \text{Co}^{2+}$
8. 写出下列各配合物的名称:
- (1)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{en})]\text{Cl}_2$
  - (2)  $[\text{CoCl}_4(\text{en})]^-$
  - (3)  $[\text{Pt}(\text{acac})(\text{NH}_3)\text{Cl}]$
  - (4)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$
  - (5)  $\text{K}_3[\text{Cl}_3\text{W}(\mu_2\text{-Cl})_3\text{WCl}_3]$
  - (6)  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu_2\text{-CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3$
9. 将乙基二苯基膦加到  $-78^\circ\text{C}$   $\text{NiBr}_2$  的  $\text{CS}_2$  溶液中, 得到配合物 A, 其分子式为  $(\text{Etph}_2\text{P})_2\text{NiBr}_2$ ; 在室温下放置, 转变成分子式相同的配合物 B, 这两种异构体(固态)的光谱如下页图所示。异构体 A 是反磁性的, 而异构体 B 的磁矩为  $3.2\mu_B$ 。将异构体 B 溶解在氯仿中, 得到一种微带红色的绿色溶液, 异构体 B 在

氯仿中的磁矩为  $2.69\mu_B$ 。



- (1) 试确定配合物 A 和 B 是什么结构,画出它们可能存在的所有几何异构体。
- (2) 指出谱图中曲线 I 和 II 分别属于哪个配合物,说明理由。
- (3) 谱图中哪些吸收峰与 A 和 B 的颜色对应?
- (4) 如何解释异构体 B 在氯仿中的颜色和磁矩?
- (5) 如果选用波长为 510 nm 的单色光照射 A, A 呈什么颜色?

10. 试解释下列各问题:

- (1)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  是反磁性的,而  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  是顺磁性的;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  仅有一个单电子,而  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  有五个单电子。(a)用价键理论解释;(b)用晶体场理论解释。
- (2) Co(III) 的反磁性配合物,例如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  以及  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  都是橙黄色的;而 Co(III) 的顺磁性配合物,如  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  和  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$  都是蓝色的。试定性解释这两类配合物颜色不同的原因。
- (3) 配合物  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  比  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  要稳定,然而  $[\text{Ag}(\text{en})]^+$  却不如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  稳定。试解释之。

## 习题参考答案

一、1. (C); 2. (A); 3. (A); 4. (B); 5. (D); 6. (C); 7. (D); 8. (B); 9. (C);

10. (D); 11. (A); 12. (A); 13. (C); 14. (D); 15. (D); 16. (C); 17. (D); 18. (B);  
19. (A); 20. (C); 21. (C); 22. (C); 23. (A); 24. (D); 25. (D)。

二、1. 3。

2. 三苯基膦， 单， 六。

3.  $\text{CN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^-$ 。

4.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ 。

5. 低，  $d^2 sp^3$ ， 高，  $sp^3 d^2$ 。

6. 几何构型， 电荷， 主量子数  $n$ ， 强反馈  $\pi$  键。

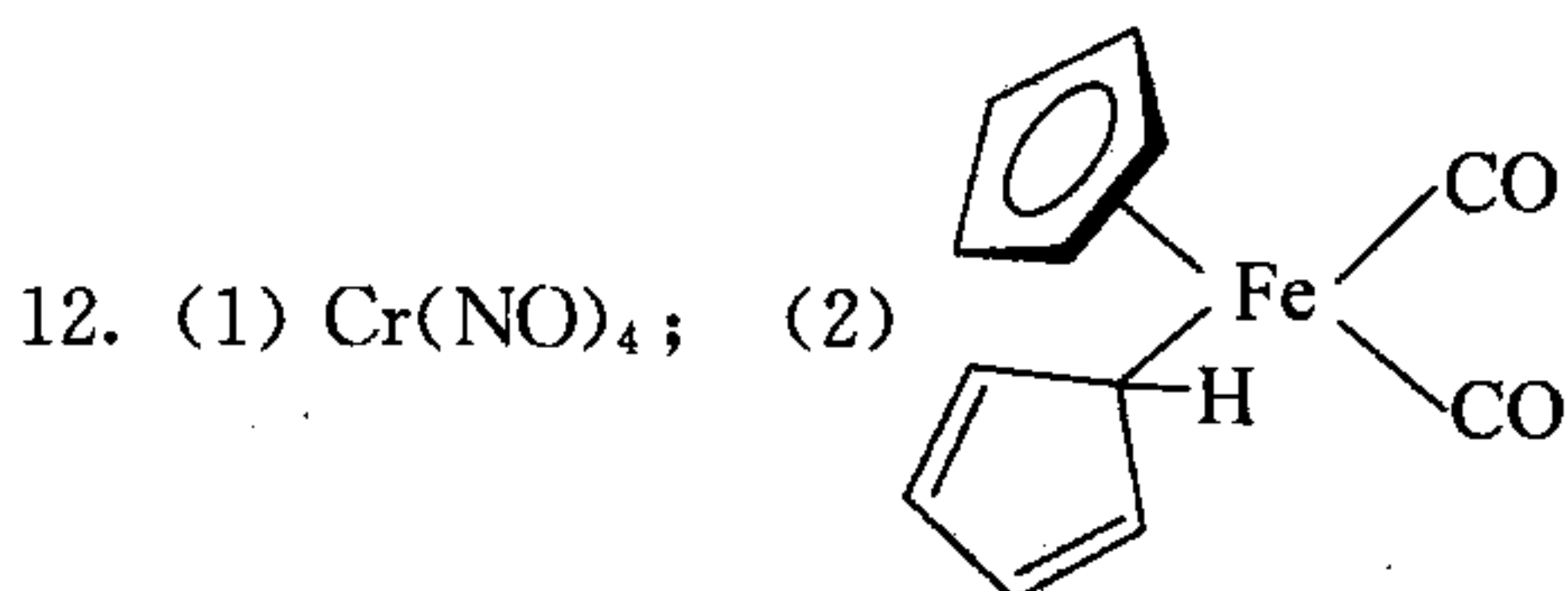
7. 零，  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ； 正四面体。

8. 2

9. 三角双锥，  $dsp^3$ ， 反馈  $\pi$  键， 给予， 接受， 低。

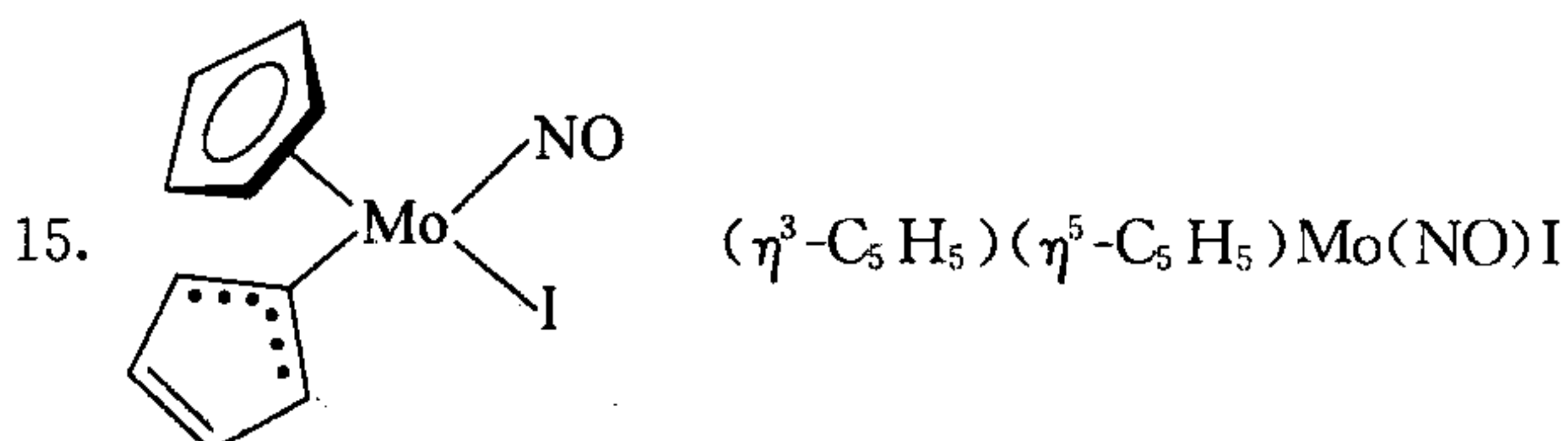
10. (1) 零； (2) +2； (3) +6； (4) +3； (5) +2； (6) -4； (7) -3； (8) +2。

11. S 和 N 分别为软、硬碱， $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  分别为软、硬酸，它们的结合服从软硬酸碱原则。



13. 八面体； 平面四方； 弱， 正四面体。

14. 平面四方， 两， 顺。



16. 白色沉淀，氨气，蓝色， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ ，氯化五氨·水合钴(III)， 1。

17. 20400， 2040， -12。

18. (1)  $<$ ，  $\text{Co}(\text{III})$  的电荷高、半径小，与配体相互作用强；

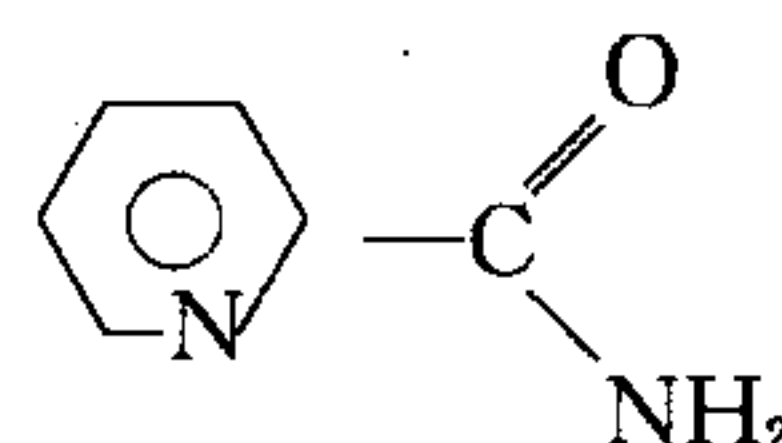
(2)  $>$ ，  $\Delta_{\text{sq}} > \Delta_{\text{t}}$ ；

(3)  $<$ ，  $\text{CN}^-$  配体比  $\text{NH}_3$  强；

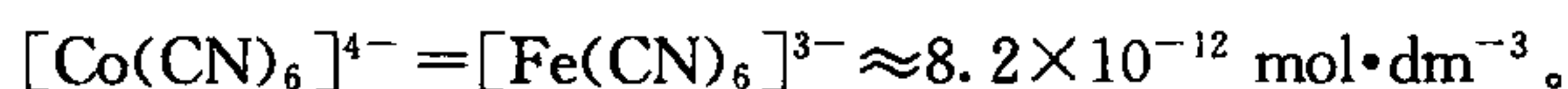
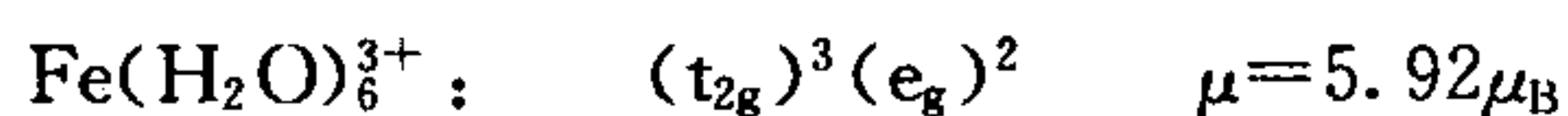
(4)  $<$ ， 5d 轨道比 4d 轨道易变形。

三、1. (1)、(3)、(4)存在；

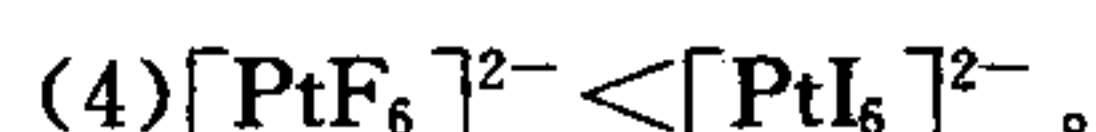
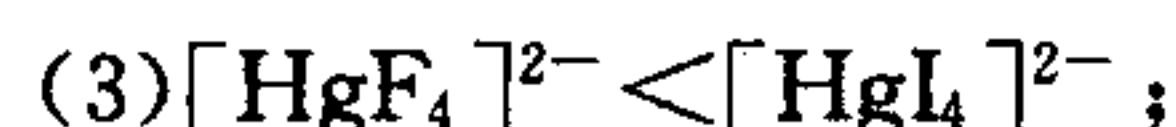
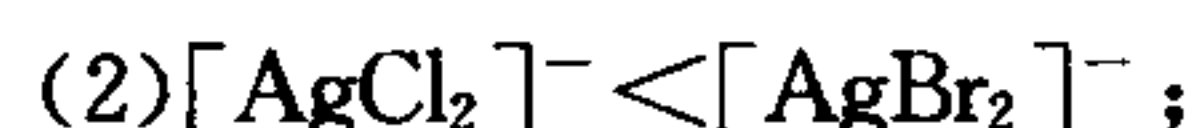
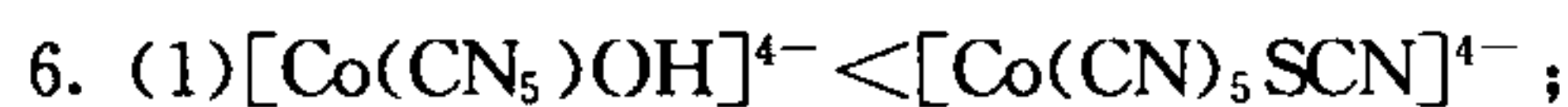
2. (1)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{piaH})_2]^{2+}$  有五种几何异构体，其中水分子在相邻位置的三种几何异构体

都有旋光性。(2) 由于  分子中的两个 N 原子的周围环境不同，所以型

式 A 的可能的异构体型式与型式 B 完全一样。



5. (1)向左; (2)向右; (3)向左; (4)向右; (5)向右。



7. (1)  $-4Dq, 0, -6Dq, -8Dq$ ;

(2)  $-4Dq, 0, -6Dq, -8Dq$ 。

8. (1) 氯化四氨·(乙二胺)合铬(III);

(2) 四氯·(乙二胺)合钴(III)酸根离子;

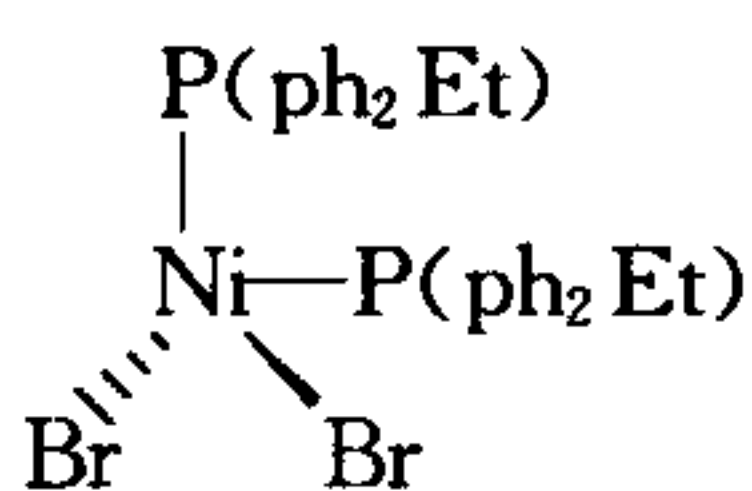
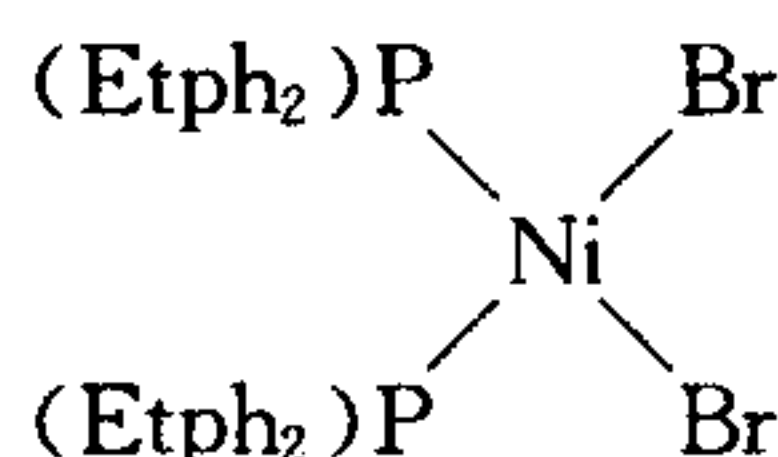
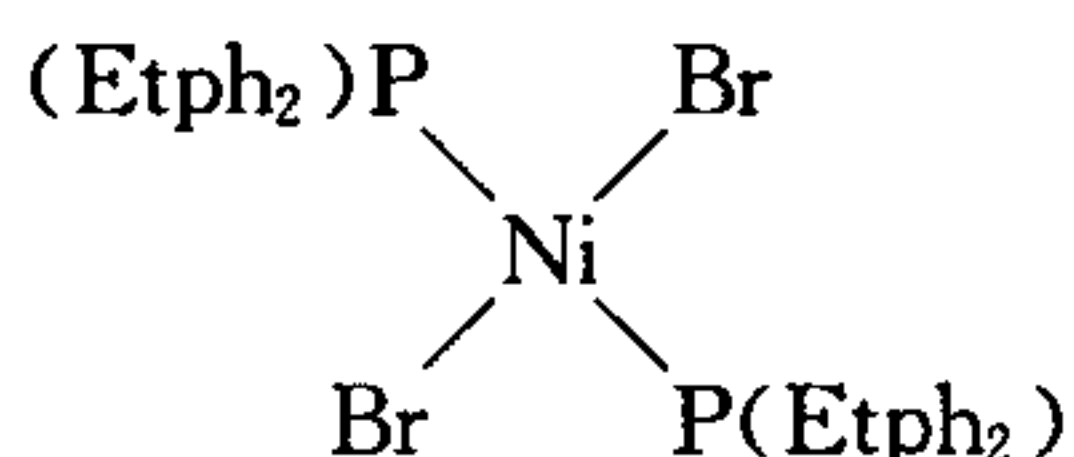
(3) 氯·氨·(乙酰丙酮)合铂(II);

(4) 硝酸双氮·五氨合钨(II);

(5)  $\mu$ -三氯·二[三氯合钨(III)]酸钾;

(6)  $\mu$ -三羰基·二[三羰基合铁(0)]。

9. (1) A 是正方形平面结构



B 是正四面体结构。

(2) 光谱 I 属于异构体 A, 光谱 II 属于异构体 B, 这是因为  $\Delta_t < \Delta_{sq}$ , 所以四面体配合物的最低 d-d 跃迁能量总是比平面四方型配合物相应的吸收带低。

(3) A 由 500 nm 附近吸收带判断, 显红色; B 由 485 nm, 700 nm 附近吸收带判断, 显绿色。

(4) 在氯的仿溶液中, 少量绿色四面体配合物 B 发生重排, 变成红色平面四方异构体 A, 致使溶液呈微带红色的绿色, 并使测得的磁矩为  $2.69\mu_B$ , 比纯异构体 B 小。

(5) A 呈黑色。

10. (1) (a)  $\text{Ni}^+$  离子的电子构型为  $3d^8$ , 由于  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  属反磁性, 所以单电子数为零。

$\text{Ni}^{2+}$  采取  $dsp^2$  杂化, 8 个 3d 电子在剩下的 4 个 3d 轨道中配对。而在  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  中 Ni 采取  $sp^3$  杂化, 8 个 3d 电子排在简并的 5 个 3d 轨道中, 有两个单电子, 所以  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  是顺磁性的。同样  $\text{Fe}^{3+}$  离子的电子构型为  $3d^5$ 。在  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  中  $\text{Fe}^{3+}$  离子采取  $d^2 sp^3$  杂



化,留下的未杂化的 3 个 3d 轨道排 5 个 3d 电子,仅有一个单电子,而在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中 $\text{Fe}^{3+}$ 离子采取 $\text{sp}^3\text{d}^2$ 杂化,5 个 3d 电子分别排在 5 个 3d 空轨道中,有 5 个单电子。

(b) 由于 $\text{CN}^-$ 是强场配体,而 $\text{Cl}^-$ , $\text{H}_2\text{O}$ 是弱场配体,所以在 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 中 $3\text{d}^8$ 电子排布为 $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2(d_{xy})^2$ ,没有单电子,为反磁性物质。在 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 中 $3\text{d}^8$ 电子排布为 $(e)^4(t_2)^4$ ,在 $t_2$ 上有两个单电子,为顺磁性物质。在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中 $3\text{d}^5$ 电子排布为 $(t_{2g})^5(e_g)^0$ ,为 1 个单电子,在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中 $3\text{d}^5$ 电子排布为 $(t_{2g})^3(e_g)^2$ ,为 5 个单电子。

(2)  $\text{Co}(\text{III})$ 的反磁性六配位配合物的中心体电子构型为 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ ,其分裂能大于电子成对能, $d-d$ 电子跃迁所需能量大,吸收短波长的可见光即可实现这种跃迁,所以这些配合物显示长波长的光。反之, $\text{Co}(\text{III})$ 的顺磁性六配位配合物的中心体电子构型为 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ,其分裂能小于电子成对能, $d-d$ 电子跃迁所需能量小,吸收长波长的可见光,所以这些配合物显示短波长的光。

(3)  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 比 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 稳定是由于螯合效应起作用。 $[\text{Ag}(\text{en})]^+$ 不如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 稳定是由于 $\text{Ag}^+$ 的直线配位引起乙二胺环中存在张力而使环状配合物不如单齿配合物稳定。

## 第 11 章 铜、锌副族

铜副族为 IB 族。锌副族为 IIB 族,它们均属 ds 区元素。

### 11.1 铜 副 族

铜副族的价电子构型为  $(n-1)d^{10}ns^1$ , 与 IA 族元素相比, 最外层均为一个价电子, 但铜副族可形成 +1, +2, +3 氧化态的化合物, 它们的稳定性各不相同, 其特征氧化数, Cu 为 +2、Ag 为 +1、Au 为 +3, 此外 Cu 亦有 +1、Ag 有 +2 及 +3、Au 有 +1 氧化态存在。各氧化态依反应条件的不同, 其稳定性相差较大。

氧化数为 +1 的化合物是本族元素的共同特征。但在酸性溶液中, 仅有  $Ag^+$  可稳定存在,  $Cu^+$  则发生歧化;  $Au^+$  在溶液中极不稳定, 亦发生歧化。只有更强的配合剂如  $CN^-$  与  $Au^+$  形成稳定的  $Au(CN)_2^-$  配合物 ( $K_{稳} = 4 \times 10^{28}$ ) 才可存在。

在  $Cu(I)$  和  $Ag(I)$  的盐溶液中加入强碱, 则生成 MOH 型氢氧化物。两者极不稳定, 立即脱水转变为  $M_2O$  型的氧化物。  $Cu_2O$  (红色) 和  $Ag_2O$  (黑色) 均属共价化合物,  $Cu_2O$  呈弱碱性, 而  $Ag_2O$  呈中强碱。

$Cu(I)$  的卤化物有  $CuCl$ 、 $CuBr$  及  $CuI$ , (有记载制得不纯的  $CuF$ , 为红色, 易歧化)。卤化铜(I)均为白色, 难溶于水, 溶解度从  $Cl^-$  到  $I^-$  盐依次降低。在  $Cu^{2+}$  盐中, 加入  $KI$  即可得到  $CuI$ 。在此  $I^-$  离子既是还原剂, 又是沉淀剂。

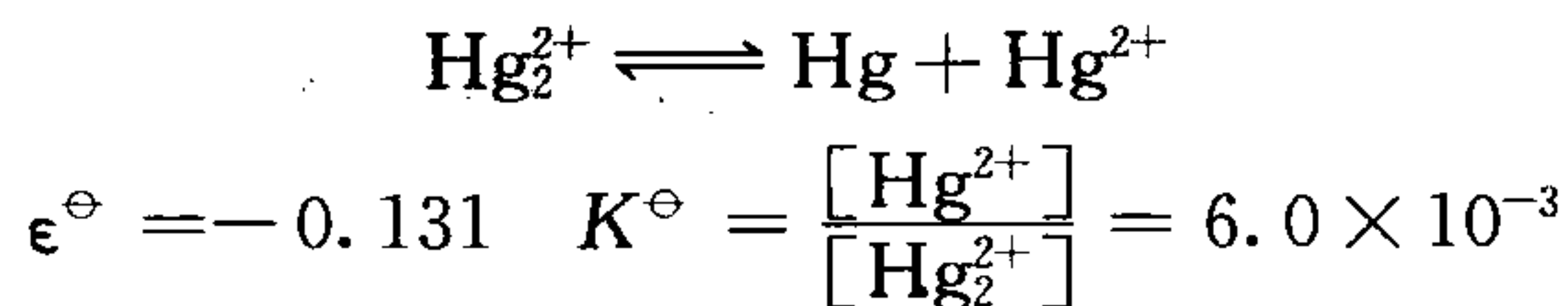
氧化数为 +2 的化合物是铜的特征。主要的铜的化合物有  $CuO$ 、 $CuCl_2 \cdot H_2O$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $CuS$  以及  $Cu(II)$  形成的许多配合物等。

氧化数为 +3 的化合物是 Au 的特征。在 473 K Au 与  $Cl_2$  直接反应, 得褐红色  $AuCl_3$ 。无论在固态或气态,  $AuCl_3$  均为二聚体, 基本属平面四方几何构型, 溶于水形成一羟·三氯合金(III)酸。  $Au(III)$  是较强的氧化剂, 可将醛、糖、酸氧化, 而本身被还原为 Au 溶胶。

### 11.2 锌 副 族

锌副族元素的价电子构型为  $(n-1)d^{10}ns^2$ , 为 IIB 族元素。它们均形成 +2 氧化态离子, Hg 除形成正常的 +2 氧化态外, 还可形成 +1 氧化态的化合物。

氧化数为+1的化合物只有  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子能够稳定存在于水溶液中,并有如下平衡



从平衡常数可知,就歧化反应而言, $\text{Hg}_2^{2+}$  是稳定的,但平衡常数毕竟不是很小,所以在有其他沉淀剂或配合剂存在下,由于  $\text{Hg}^{2+}$  结合生成难溶物或稳定的配合物, $\text{Hg}_2^{2+}$  加速歧化,使之完全转化为  $\text{Hg}^{2+}$  的化合物。 $\text{Zn}$  和  $\text{Cd}$  亦可形成  $\text{M}_2^{2+}$  的离子,但两者均不稳定。在这些离子中都具有  $\text{M}^+ - \text{M}^+$  的金属键存在,其键的强度以  $\text{Zn}_2^{2+} < \text{Cd}_2^{2+} < \text{Hg}_2^{2+}$  顺序增强。

$\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$  均可形成氧化数为+2的化合物。主要以氧化物、氢氧化物、卤化物及含氧酸盐等形式存在。

$\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$  的含氧酸盐有硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐、碳酸盐及醋酸盐等。 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$  亦可形成许多配合物,通常配位数为4,如氨合物、卤素配合物、氰和硫氰配合物等。在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  存在下, $\text{Hg}^{2+}$  亦可与  $\text{NH}_3$  形成  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。在这点上,它们与 d 区元素有某些相似之处。但也必须看到,即使在与  $\text{CN}^-$  生成的配合物中,金属与配位体间的  $d\pi$  键合的可能性远低于 d 区过渡元素,这主要是由于 II B 族 +2 氧化态的  $(n-1)d^{10}$  电子构型的关系,不易与配体形成反馈  $\pi$  键,所以它们没有羰基、亚硝酰、烯烃等配合物,这又有别于过渡金属元素。

## 例 题

**【例 1】**铜副族元素的次外层电子已达全满,为什么铜副族元素可形成变价?这种电子构型对铜副族元素的物理及化学性质有何影响。试与碱金属元素加以比较。

**解答** 铜副族元素产生变价的主要原因是  $ns$  轨道的电子与  $(n-1)d$  轨道的电子能量差较小,除  $ns$  电子参与成键外, $(n-1)d$  轨道的电子因反应条件的改变,亦可部分参与成键。

铜副族元素的原子半径较小,核电荷大,且次外层为 18 电子构型,其屏蔽作用小于 8 电子构型。为此,铜副族元素的第一电离能均大于碱金属。又由于 d 电子亦可部分参与成键,所以,铜副族单质的硬度、熔点、沸点及升华温度等均较碱金属高许多。以上因素都是造成铜副族元素不如碱金属活泼的主要原因。从电极电势的比较亦可得到充分的说明。铜副族元素的相对活泼性, $\text{Cu} \rightarrow \text{Au}$  依次降低。这

与碱金属元素相比正好相反。

**【例 2】**为什么在水溶液中,  $\text{Cu}^+$  不如  $\text{Cu}^{2+}$  稳定, 而在干态时,  $\text{Cu}^+$  又比  $\text{Cu}^{2+}$  稳定?

**解答** 在酸性介质中,  $\text{Cu}^+$  易发生歧化



在 293 K 时 
$$K^\ominus = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1.2 \times 10^6$$

所以,  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在水溶液中的稳定性, 强烈地依赖于阴离子的本性或其他配合剂的存在。在水溶液中,  $\text{Cu}^+$  仅以很低的平衡浓度 ( $< 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 存在。要使  $\text{Cu}^+$  稳定, 须加入沉淀剂或配合试剂 (如  $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  等)。但在高温干态时,  $\text{Cu}^+$  是稳定的。这主要与 Cu 的第二电离能太高有关。但在水溶液中 (尤其是酸性介质)  $\text{Cu}^{2+}$  离子稳定, 这和气态  $\text{Cu}^{2+}$  离子水合热 ( $-2121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 大于 Cu 的第二电离能 ( $1958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 有关。

**【例 3】**用 Cu 粉还原  $\text{Cu}^{2+}$  盐溶液制备 CuCl 时, 为什么要加入过量的浓盐酸? 简述 CuCl 的性质。

**解答** 用 Cu 粉还原  $\text{Cu}^{2+}$  盐溶液时, 因生成难溶的 CuCl 而附着于 Cu 粉的表面, 阻止反应的进一步发生。为此常需加入过量的浓盐酸使 CuCl 溶解, 生成  $\text{CuCl}_2^-$  使反应彻底。反应完全后, 将其  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$  溶于大量水中, 生成 CuCl 沉淀析出。CuCl 为白色晶体, 可溶于氨水, 形成无色的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  离子, 但溶配离子极不稳定, 易被氧化成深蓝色的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  离子。

CuCl 的盐酸溶液和无色的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  可定量地吸收 CO, 形成羰基合物。氯化羰基合铜(I)  $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  是二聚体, 通过氯桥将两个铜(I) 联接起来。

**【例 4】**试说明在  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体中  $\text{Cu}^{2+}$  为六配位。

**解答**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为蓝色的斜方晶体。  $\text{Cu}^{2+}$  作为中心离子为八面体六配位。即赤道为四个水分子, 轴向为两个  $\text{SO}_4^{2-}$  离子,  $\text{SO}_4^{2-}$  中的氧原子与第五个水分子在晶格中以氢键结合。

**【例 5】**试说明在医学上, 常用  $\text{Cu}^{2+}$  盐的碱性溶液作为糖尿病患者的检验试剂。

**解答**  $\text{Cu}^{2+}$  具有一定的氧化性, 在碱性介质中, 可将醛、葡萄糖等氧化, 其反应如下:



**【例 6】**试比较 IIB 族与 IIA 族在性质上的异同点。

**解答** 与 IIA 族相比, 除 Zn 与 Be、Mg 之间有某些类似外, 如  $\text{BeO}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$  和



BeS 与 ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub> 和 ZnS 有相同的结构(它们都是两性物质等);在水溶液和配位化学中 Zn<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 有某些相似,在其他方面与 IIB 族元素并无更多的共同之处。IIB 族与 IIA(8 电子构型)离子间的主要差别在于,IIB 族次外层为 18 电子构型,对原子核的屏蔽较小,有效核电荷较大,对外层 s 电子的吸引力增大,其原子半径及 M<sup>2+</sup> 离子的离子半径均比碱土金属的原子和离子半径小(如 Zn 的原子半径为 125 pm, Ca 为 174 pm),而第一、第二电离能(如 Zn: I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub> = 2639 kJ·mol<sup>-1</sup>), Ca: I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub> = 1735 kJ·mol<sup>-1</sup>)及电负性(Zn 为 1.65, Be 为 1.57)都比碱土金属大。因此锌副族不如碱土金属活泼。从电极电势的数值比较也可得到充分说明。对 Zn 副族本身而言,从 Zn 到 Hg,活泼性依次降低,与碱土金属恰好相反,而与铜副族趋势相同。但锌副族较铜副族更活泼,如单质 Zn 比 Cu 活泼;Cd 比 Ag 活泼;Hg 比 Au 活泼。

**【例 7】** 锌副族和铜副族是否属过渡金属? 为什么锌副族元素没有 +3 氧化态的物种存在?

**解答** 锌副族元素由于(n-1)d 轨道及 ns 轨道均达到全满,因此它们不属过渡元素。基于同样的判据,对铜副族的归属则存在两种意见:一种认为不属过渡元素,另一种认为属过渡元素,其理由是 d 壳层恰好填满,且(n-1)d 及 ns 轨道能量差较小,除形成 +1 氧化态的化合物外,还有 +2 及 +3 氧化态的化合物及配合物存在。而锌副族还没有证实有高于 +2 的氧化态。这主要是 Zn、Cd、Hg 的第三电离能太高,而溶剂化能及晶格能都不足以保持 +3 氧化态的化学稳定性。

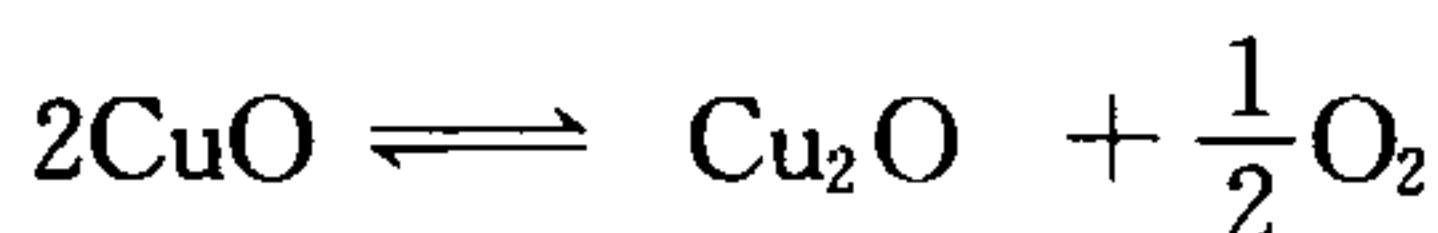
**【例 8】** Hg 为什么可以形成 +1 氧化态的物种? Hg 和 Zn、Cd 在性质上有何差异?

**解答** Hg 除形成正常的 +2 氧化态外,还可以形成 +1 氧化态的物种,这可能由于 Hg 原子中 4f 电子对 6s 电子的屏蔽作用较小,使 Hg 的第一电离能(1007 kJ·mol<sup>-1</sup>)比 Zn 和 Cd 高出许多,而与零族元素 Rn 的第一电离能(1037 kJ·mol<sup>-1</sup>)几乎相等,这同“6s<sup>2</sup> 惰性电子对效应”有关,致使 6s 电子较难失去。所以 +1 氧化态的 Hg(I) 依靠金属键形成 (Hg : Hg)<sup>2+</sup>。这样的结合正好使每个 Hg 原子最外三层电子达到 32、18、2 的封闭结构。从以上来看,本族元素 Zn 和 Cd 的性质比较相似,而汞则表现出非常独特的性质。以致有可能误认为 Hg 不属于 Zn 和 Cd 的同系列元素。如①Zn(OH)<sub>2</sub> 为两性, Cd(OH)<sub>2</sub> 偏碱性, Hg(OH)<sub>2</sub> 是非常弱的碱;②Zn 和 Cd 的氯化物基本上属于离子型化合物,而 HgCl<sub>2</sub> 则为共价化合物;③Zn 和 Cd 是正电性金属,而 Hg 则有高的电极电势值;④Zn<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 离子与 Mg<sup>2+</sup> 类似,与 Hg<sup>2+</sup> 相差甚大;⑤M<sup>2+</sup> 离子均可生成配离子,但从稳定常数的数量级来看, Hg<sup>2+</sup> 要比 Zn<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 大许多。

**【例 9】** 如何实现 Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> 与 Hg<sup>2+</sup> 离子间的转化?



- (A)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (B)  $\text{CuCO}_3$   
 (C)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$  (D)  $\text{CuS}$
2. 胆矾的化学式是( )。  
 (A)  $3\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (B)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 (C)  $\text{FeSO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (D)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3. 在晶体  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中,中心离子铜的配位数是( )。  
 (A) 4 (B) 5 (C) 6 (D) 8
4. 能较好地解释  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子是平面四方构型的理论是( )。  
 (A) VSEPR (B) 杂化轨道 (C) 晶体场 (D) 姜-泰勒效应
5. 在  $\text{AgSCN}$  中,  $\text{Ag}^+$  离子的配位数是( )。  
 (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 6
6. 将过量的  $\text{KCN}$  加入  $\text{CuSO}_4$  溶液中,其生成物是( )。  
 (A)  $\text{CuCN}$  (B)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  (C)  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  (D)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$
7. 下列电极反应,标准电极电势代数值最小的是( )。  
 (A)  $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  (B)  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{CuCl}$   
 (C)  $\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e \rightleftharpoons \text{CuBr}$  (D)  $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightleftharpoons \text{CuI}$
8. 在标准状态下,反应



$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-155.2	-166.69	0
$S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	43.51	100.8	205.3

- 达平衡时的温度是( )。  
 (A) 71 K (B) 548 K (C) 656 K (D) 1236 K
9. 在下列银的配阴离子中,最稳定的是( )。  
 (A)  $[\text{AgF}_2]^-$  (B)  $[\text{AgCl}_2]^-$  (C)  $[\text{AgBr}_2]^-$  (D)  $[\text{AgI}_2]^-$
10. 铜与许多金属形成合金,制作康铜热电偶的主要成分是( )。  
 (A)  $\text{Cu-Zn}$  (B)  $\text{Cu-Ni}$  (C)  $\text{Cu-Sn}$  (D)  $\text{Cu-Be}$
11.  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  与  $\text{CN}^-(\text{aq})$  的反应中,  $\text{CN}^-$  离子的作用为( )。  
 (A) 还原 (B) 配位 (C) 还原、配位 (D) 氧化
12. 与汞不能生成汞齐合金的金属是( )。  
 (A)  $\text{Cu}$  (B)  $\text{Ag}$  (C)  $\text{Zn}$  (D)  $\text{Fe}$
13. 在亚汞的卤化物水溶液中,最不稳定的是( )。  
 (A)  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  (B)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (C)  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  (D)  $\text{Hg}_2\text{I}_2$

14. 在下列硫化物中,溶于  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液的是( )。
- (A)  $\text{CuS}$  (B)  $\text{Au}_2\text{S}$  (C)  $\text{ZnS}$  (D)  $\text{HgS}$
15. 下列化合物中,电离度最小的是( )。
- (A)  $\text{HgCl}_2$  (B)  $\text{HgBr}_2$  (C)  $\text{HgI}_2$  (D)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$
16. 下列氮化物,性质最不安定(易爆炸)的是( )。
- (A)  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  (B)  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  (C)  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (D)  $\text{Hg}_3\text{N}_2$
17. 分离  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  和  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ , 应选用的最佳试剂为( )。
- (A)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (B)  $\text{NaOH}$  (C)  $\text{H}_2\text{S}$  (D)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
18. 在最稳定的  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  配离子中,  $\text{X}^-$  应为( )。
- (A)  $\text{F}^-$  (B)  $\text{Cl}^-$  (C)  $\text{Br}^-$  (D)  $\text{I}^-$
19. 解释上述  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  稳定性大小的理论为( )。
- (A) 价层电子对互斥理论 (B)  $6s^2$  惰性电子对效应  
(C) 软硬酸碱理论 (D) 对角线规则
20. 在下列离子中,加入  $\text{Cl}^-$  离子后产生白色沉淀,继而在加入氨水后又变成灰色的是( )。
- (A)  $\text{Hg}_2^{2+}$  (B)  $\text{Hg}^{2+}$  (C)  $\text{Pb}^{2+}$  (D)  $\text{Cd}^{2+}$

## 二、填空题

1. 金属铜可与许多金属形成合金,黄铜是\_\_\_\_\_合金,青铜是\_\_\_\_\_的合金,白铜是\_\_\_\_\_的合金。
2. 在铜副族元素中导电性从大到小的顺序是\_\_\_\_\_,在锌副族元素中是\_\_\_\_\_。
3. 锌副族元素的氧化物,其热稳定性由大到小的顺序是\_\_\_\_\_。
4. 铜(Ⅰ)的化合物一般呈无色或白色( $\text{CuF}$  例外),是由于它具有\_\_\_\_\_;而铜(Ⅱ)的化合物常有一定的颜色,是因为\_\_\_\_\_; $\text{CuI}$  呈棕黄色,是由于\_\_\_\_\_。
5.  $\text{Cu}^{2+}$  与铜片在浓盐酸中煮沸,生成墨绿色 A 溶液, A 的化学式为\_\_\_\_\_,其离子方程式为\_\_\_\_\_, A 加水稀释,生成白色沉淀 B,其化学式为\_\_\_\_\_。在第一步制备过程中加入一定量  $\text{NaCl}(\text{aq})$  的作用是\_\_\_\_\_。上述制备 B 的过程分成两步,之所以不能一步法制备 B 是因为\_\_\_\_\_。
6. 银(Ⅰ)的许多盐是微溶或难溶于水的,但其中\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_是易溶的。
7. 在水溶液中, $\text{Cu}(\text{I})$  离子的平衡浓度在  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下,说明它极不稳定。



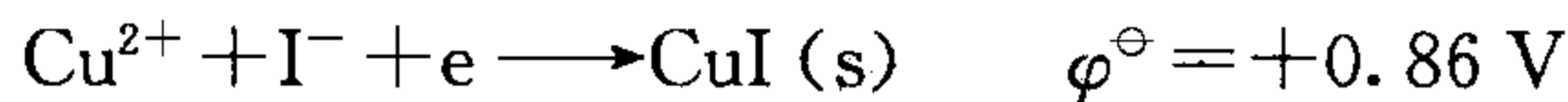
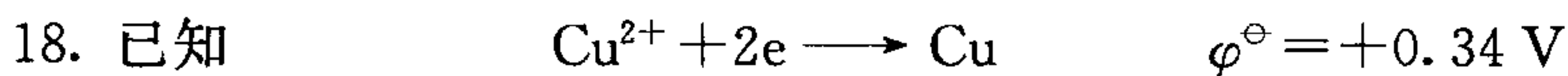
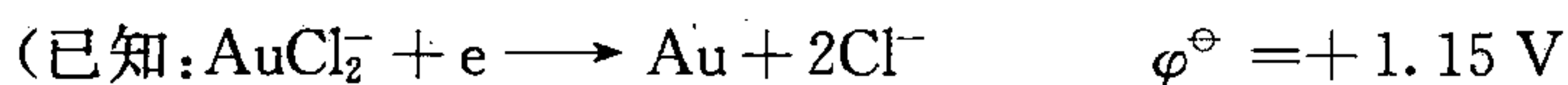
- 引起这种现象的部分原因,一方面是由于它的盐的\_\_\_\_\_较低,另一方面是由于  $\text{Cu(II)}$  离子\_\_\_\_\_较大。但在  $\text{CH}_3\text{CN}$  的溶液中,  $\text{Cu(I)}$  比  $\text{Cu(II)}$  \_\_\_\_\_, 因为  $\text{Cu(I)}$  离子\_\_\_\_\_。
- 在  $\text{AgNO}_3$  的溶液中通入乙烯,容易形成\_\_\_\_\_。加热此溶液时,乙烯会\_\_\_\_\_。但是,可溶性银盐不吸收\_\_\_\_\_烃类,因此,可用银盐溶液把烷、烯烃类混合气中的\_\_\_\_\_。
  - 在  $\text{HgCl}_2$  的溶液中,加入适量的氨水,生成\_\_\_\_\_;若在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的存在下,加入适量氨水,则生成\_\_\_\_\_;若加入过量氨水,则生成\_\_\_\_\_。在  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  的溶液中,加入适量的  $\text{NH}_3$  水,生成\_\_\_\_\_,它在光的作用下,则分解为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。若在此混合物中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  及过量  $\text{NH}_3$  水,则生成\_\_\_\_\_。
  - 在  $\text{HgCl}_2$  中,  $\text{Hg}$  原子采用\_\_\_\_\_轨道与\_\_\_\_\_成键,分子的构型为\_\_\_\_\_分子。在  $\text{HgI}_2$  中,  $\text{Hg}$  原子以\_\_\_\_\_与\_\_\_\_\_个碘原子按\_\_\_\_\_成键,连接成无限的\_\_\_\_\_分子。

### 三、问题与计算

- IB 族元素与 IA 族元素最外电子层均有一个电子,为什么 IB 族元素的第一电离能、升华热及熔点均比 IA 族元素高?
- 铜副族元素在哪些方面类似于过渡金属?
- 铜不与盐酸和稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应,但可缓慢地溶解于  $\text{NH}_3$  及有氧存在的氰化钾溶液中。试解释之。
- 为什么  $\text{Cu} \rightarrow \text{Au}$  和  $\text{Zn} \rightarrow \text{Hg}$  化学活泼性依次降低。而锌副族又较铜副族活泼?
- 试举几例说明,如何从  $\text{Cu(II)}$  的化合物制备  $\text{Cu(I)}$  的化合物;从  $\text{Cu(I)}$  的化合物制备  $\text{Cu(II)}$  的化合物。
- 试解释  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  呈蓝色;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  呈深蓝色;  $\text{CuCl}_2$  的浓溶液呈绿色,很浓的溶液呈黄绿色,而稀的  $\text{CuCl}_2$  则呈蓝色。
- 在制备的  $\text{AgNO}_3$  中,常含有少量的杂质  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,试举两例说明。如何除去,以反应式表示。
- 在银的卤化物中,为什么从  $\text{AgF}$  到  $\text{AgI}$ ,溶解度依次减小、颜色依次加深?
- 金的 +1 氧化态化合物稳定还是 +3 氧化态化合物稳定? 为什么  $\text{AuCl}$  在水中会自动分解成  $\text{Au}$  和  $\text{AuCl}_3$ ,而  $\text{Au}^{3+}$  加入  $\text{I}^-$ ,只得到  $\text{AuI}$  而不能得到  $\text{AuI}_3$ ?
- 铜的导电性仅次于银,但价格较低。为什么在航空仪表中不采用铜,而是用价格较昂贵的  $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$  合金作为触点?
- $\text{CuS}$  既可溶于  $\text{HNO}_3$ ,又可溶于  $\text{KCN}$ ,这两种溶解过程有何不同? 以反应式表

示之。

12. Cu(I)和Ag(I)与Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>均可形成MX<sub>2</sub><sup>-</sup>型的配离子,其稳定性如何变化?依据你排列的顺序,试从M<sup>+</sup>阳离子的电子构型、配位体的电负性及软硬酸碱标度等方面予以解释。
13. 试写出由金属铜分别制备CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、CuCl<sub>2</sub>和CuCl的反应方程式。试画出CuCl<sub>2</sub>(s)的结构。
14. 为了测定银币中的银含量,将0.3g银币溶解于HNO<sub>3</sub>,然后用盐酸将Ag<sup>+</sup>沉淀为AgCl,经洗涤、烘干并恒重,得0.1990g的AgCl,试求此银币中银含量的百分比。
15. 用1cm<sup>3</sup>6mol·dm<sup>-3</sup>氨水处理5.315mgAgCl,使AgCl完全溶解,试计算溶液中[Ag<sup>+</sup>],[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>],[Cl<sup>-</sup>]及[NH<sub>3</sub>]浓度各为多少mol·dm<sup>-3</sup>。(已知:K<sub>sp,AgCl</sub>=1.8×10<sup>-10</sup>,K<sub>稳[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>=1.1×10<sup>-7</sup>)</sub>
16. 室温下,如果1dm<sup>3</sup>氨水溶解了0.0010mol的AgCl,则氨水的最小浓度应为多少?溶液中[Ag<sup>+</sup>],[Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>],[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>],[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]及[OH<sup>-</sup>]各为多少?(已知:lgβ<sub>1</sub>=3.24,lgβ<sub>2</sub>=7.05;K<sub>sp,AgCl</sub>=1.8×10<sup>-10</sup>,K<sub>b,NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O</sub>=1.8×10<sup>-5</sup>)
17. 根据下列电对的φ<sup>⊖</sup>值及有关电对的电极电势值,计算[AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>和[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的稳定常数。

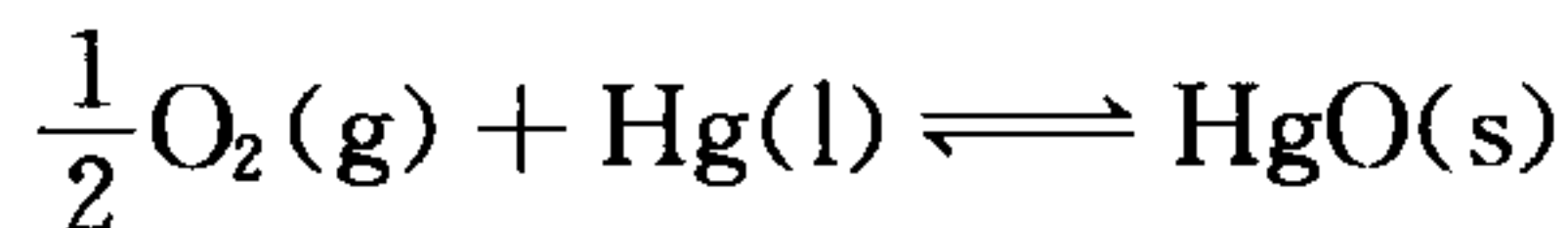


试求CuI(s)⇌Cu<sup>+</sup>+I<sup>-</sup>平衡中CuI的K<sub>sp</sub>。

19. 在0.1mol·dm<sup>-3</sup>的Cu<sup>2+</sup>溶液中,投入一块Fe(过量),当反应达平衡时,溶液中的Cu<sup>2+</sup>的浓度为若干?
20. 现有一原电池,电池的正极是银片,插入0.1mol·dm<sup>-3</sup>的AgNO<sub>3</sub>溶液中,并不断通入H<sub>2</sub>S达饱和(反应前AgNO<sub>3</sub>溶液的酸度可不考虑);电池的负极是锌片,插入0.1mol·dm<sup>-3</sup>的ZnSO<sub>4</sub>溶液中,并将氨气不断通入ZnSO<sub>4</sub>溶液,使游离氨的浓度达0.1mol·dm<sup>-3</sup>为止。接通两半电池,测得电池的电动势为

0.852 V, 求  $\text{Ag}_2\text{S}$  的  $K_{\text{sp}}$ 。(已知:  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = +0.80 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.76 \text{ V}$ ,  $\text{H}_2\text{S}; K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$ ,  $K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$ ;  $K_{\text{稳Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 1.0 \times 10^9$ )

21. 锌副族元素是否属于过渡元素? 其根据何在? 它与过渡金属相比有何异同? 为何锌副族元素不能形成氧化数高于+2氧化态? 如何证明锌副族元素的活泼性是介于碱土金属和铜副族之间?
22. 在溶液中  $\text{Hg}_2^{2+}$  稳定还是  $\text{Hg}^{2+}$  稳定? 如何使  $\text{Hg}^{2+}$  转化为  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  转化为  $\text{Hg}^{2+}$ ?
23. 汞盐与  $\text{NH}_3$  反应和锌、镉盐与  $\text{NH}_3$  反应有何不同? 汞盐能否生成  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的配离子?
24. 在  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  可溶性盐溶液中, 加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  生成什么产物? 若加入  $\text{NaHCO}_3$  又生成什么产物? 以反应方程式表示之, 并说明原因。
25.  $\text{HgC}_2\text{O}_4$  不溶于水, 但加入含有  $\text{Cl}^-$  离子的溶液后即可溶解, 何故?
26. 举例说明锌盐和镁盐有何相似性。
27. 举例说明锌、镉化学性质相近, 与汞相差较大。
28. 金属汞常含有碱金属—— $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$  等, 为了除去这些杂质, 采用与  $\text{HgSO}_4$  溶液共摆的办法, 根据何在?
29. 将  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  溶液用(1)过量氨水处理; (2)过量  $\text{KI}$  处理; (3)过量  $\text{NaOH}$  处理, 各发生什么反应? 以反应方程式表示之。
30. 分离并鉴定下列物质: (1)用三种不同方法区别锌盐和镁盐; (2)用两种不同方法区别锌盐与镉盐; (3)分离: ① $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ; ② $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ 。
31. 在一混合溶液中, 含有  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$ , 如何将它们分离并加以鉴别?
32. 从热力学观点说明, 为什么反应



在 673K 左右,  $\Delta G$  的符号由负变为正。

33. 纯锌与酸的反应较慢, 为什么加入少许  $\text{Cu}^{2+}$  时, 则可加速反应的进行?
34. 锌在生理上是最重要的微量元素之一, 是生物体多种酶的组成元素,  $\text{ZnCO}_3$  和  $\text{ZnO}$  亦可应用于药膏, 促进伤口愈合。为什么在炼锌厂附近, 却造成了严重的环境污染?
35. 镉的化合物是剧毒的, 镉进入人体后, 引起骨质疏松、软化等症, 称做“骨痛病”。对此你能否从化学的观点加以解释?
36. 绝大多数汞的化合物是剧毒的, 在这些汞的化合物中, 以  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  毒性最大,



为什么?

37. 含汞废水的处理是环保工作的重要任务之一,化学沉淀法是在含汞废水中先加入一定量的硫化钠,然后再加入  $\text{FeSO}_4$ 。试就以上过程进行说明。
38. 已知  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Hg}^{2+}$  的  $K = 6.0 \times 10^{-3}$ ,在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的溶液中,有无  $\text{Hg}^{2+}$  存在? 能否说明  $\text{Hg}_2^{2+}$  在溶液中不发生歧化?
39. 在盐酸溶液中,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  能把  $\text{Hg}$  氧化为  $\text{Hg}_2^{2+}$  或者  $\text{Hg}^{2+}$ ,今用  $50 \text{ cm}^3$ 、 $0.0167 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与  $1 \text{ g}$  的  $\text{Hg}$  完全作用,所形成的汞是+1 氧化态还是+2 氧化态? 试通过计算说明。
40. 有  $\text{CuSO}_4$  与  $\text{K}_2\text{SO}_4$  形成的含水复盐,重  $0.9514 \text{ g}$ ,加热到  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  并保持一段时间后,发现失重  $0.2327 \text{ g}$ ,残余物溶于水后,于其中加入足量的  $\text{BaCl}_2$  溶液,得乳白色沉淀,沉淀洗净并干燥后为  $1.0049 \text{ g}$ ,求此复盐的化学式。

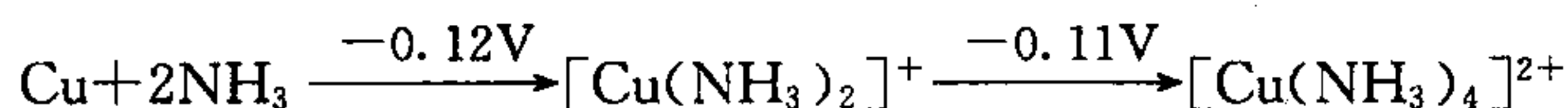
## 习题参考答案

- 一、1. (C); 2. (B); 3. (C); 4. (D); 5. (A); 6. (B); 7. (A); 8. (D); 9. (D);  
10. (B); 11. (C); 12. (D); 13. (A); 14. (D); 15. (D); 16. (D); 17. (A); 18. (D);  
19. (C); 20. (A)。
- 二、1.  $\text{Cu—Zn}$ ,  $\text{Cu—Sn—Zn}$ ;  $\text{Cu—Ni—Zn}$ 。  
2.  $\text{Ag} > \text{Cu} > \text{Au}$ ,  $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$ 。  
3.  $\text{ZnO} > \text{CdO} > \text{HgO}$ 。  
4.  $d^{10}$  构型,在可见光范围内,不发生  $d-d$  电子跃迁,它具有  $d^9$  构型,在可见光波长范围内可发生  $d-d$  跃迁,发生了  $\text{I} \rightarrow \text{Cu}$  的电荷迁移。  
5.  $\text{HCuCl}_2, \text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}_2^-, \text{CuCl}$ , 增加  $\text{Cl}^-$  离子浓度。有利于配合物  $\text{HCuCl}_2$  生成。生成的  $\text{CuCl}$  会覆盖在金属铜片表面,不利于反应进行。  
6.  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{AgF}$ ;  $\text{AgClO}_4$ ;  $\text{AgBF}_4$ 。  
7. 晶格能,溶剂化能。更稳定, 受到  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶剂化作用非常有效。  
8. 乙烯合银(I)配离子  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ 。 乙烯会释放出来。饱和(烷), 烯烃分离出来。  
9.  $\text{HgNH}_2\text{Cl} \downarrow$  (白色);  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ;  
 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 。  $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl} \downarrow$  (白色),  
 $\text{HgNH}_2\text{Cl} \downarrow$ 、  $\text{Hg} \downarrow$ 。  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{Hg} \downarrow$ 。  
10.  $sp$  杂化、 两个氯原子, 直线型。  $sp^3$  杂化轨道、 四, 四面体配位, 层型。
- 三、1. 铜、银、金已分别填满了  $4d$ 、 $5d$  和  $6d$  层电子而达到 18 电子构型,  $d$  层对  $s$  电子的屏蔽核电荷远不如 8 电子构型, 所以第一电离能比 IA 族高, 由于  $d$  层的电子可参与形成金属键, 故升华热及熔点也比 IA 族高。

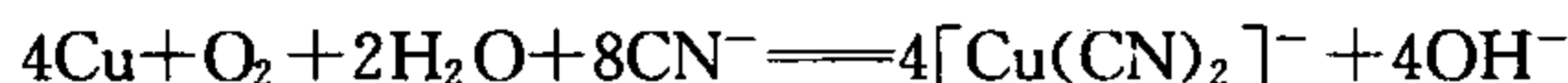


2. 铜副族的第二、第三电离能比碱金属低得多,说明有部分过渡金属的特性,表现出存在有色的顺磁性离子和+2、+3氧化态的配合物,即使氧化态为+1,也有许多类似过渡金属的配合物。

3. 从电极电势来看,Cu处在H<sub>2</sub>的下方,所以不与非氧化性的酸反应。但Cu可溶于NH<sub>3</sub>中

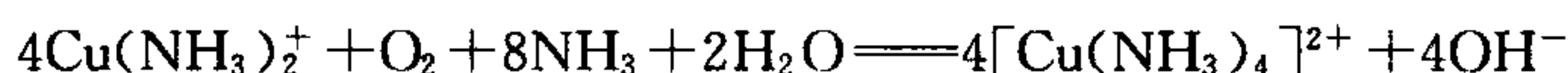


与氰化钾的反应:



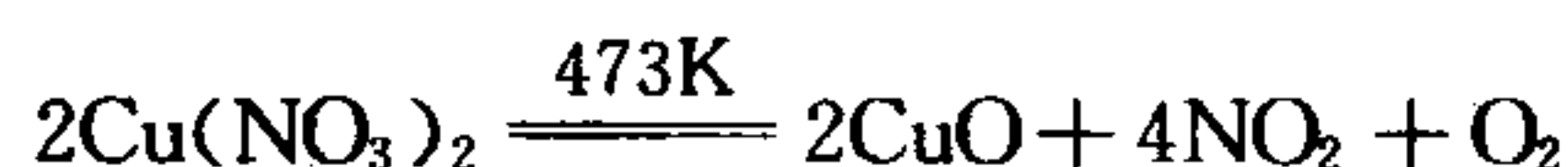
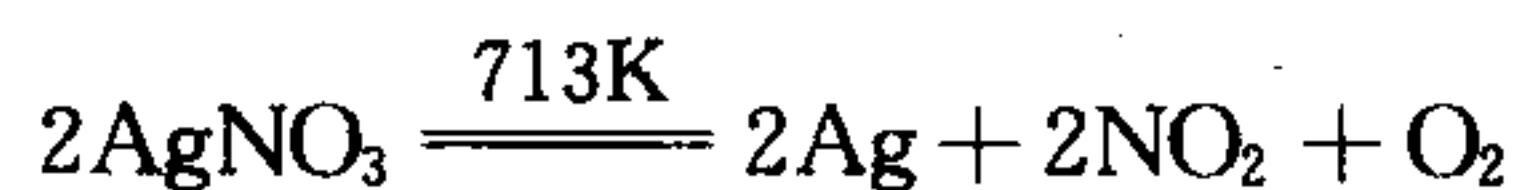
4. 从电极电势的大小可衡量。电极电势的高低与以下几个因素密切相关①金属的升华能(S),②金属气态原子的电离能(I),③气态离子的水合能(H)。以上三种能量的总和(P)才可决定金属的活泼性。从Cu→Au和从Zn→Hg总能量依次减小,所以活泼性依次降低。考虑到锌为二价离子,若把铜的第一和第二电离能合并一起来计算,则Cu<sup>2+</sup>(aq)的总能量为914 kJ·mol<sup>-1</sup>,Zn<sup>2+</sup>(aq)的总能量为709.4 kJ·mol<sup>-1</sup>,所以,Zn比Cu活泼。按同理推断Cd比Ag活泼,Hg比Au活泼。

5. Cu<sup>+</sup>离子在溶液中不稳定,易发生歧化反应。2Cu<sup>+</sup>(aq)⇌Cu(s)+Cu<sup>2+</sup>(aq),K=1.2×10<sup>6</sup>。所以,由Cu(II)制备Cu(I)的化合物,一方面要有还原剂存在(如金属铜、葡萄糖等),另一方面要生成难溶的化合物或配合物,CuI、CuCN、Cu(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>。从Cu(I)开始制备Cu(II)的化合物主要是氧化,如



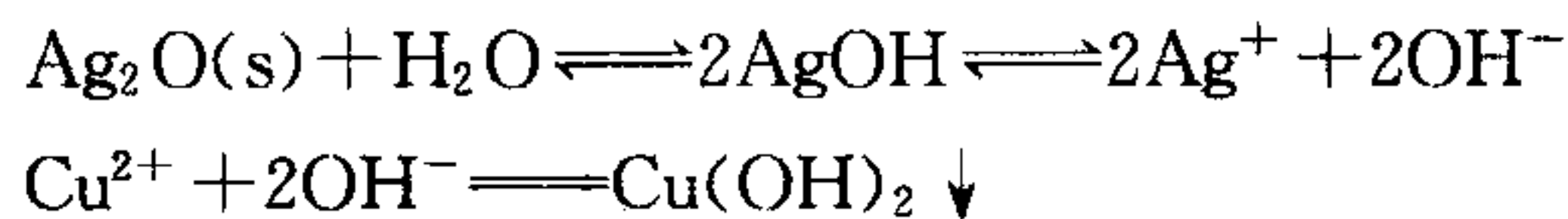
6. 物质对光能的选择性吸收,是由物质的微观结构决定的,即由组成物质的分子、离子的电子层结构决定的,特别是价电子及其构型。当分子或离子的基态能量和各种激发态能量之差在可见光区的范围(ΔE=1.7~3.1 eV)内,那么物质吸收可见光后,分子或离子中价电子就从基态跃迁到激发态,这时物质就呈现颜色。ΔE越小,吸收光波数越小,观察到的颜色越趋向紫光。Cu<sup>2+</sup>离子为d<sup>9</sup>构型,在溶液中形成Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>,它吸收了能量较小的红、黄光,因而呈现蓝色;由于NH<sub>3</sub>分子是一个较强的配体场,引起[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>吸收带向红区的中间移动,所以[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>为深蓝色。[CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>呈黄色,即它吸收了能量较高的蓝、紫光。很浓的溶液相应颜色加深呈黄绿色。绿色则是由黄色的CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>及蓝色的[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>所组成的复合色。

7. (1) 热分解:Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的分解温度低于AgNO<sub>3</sub>



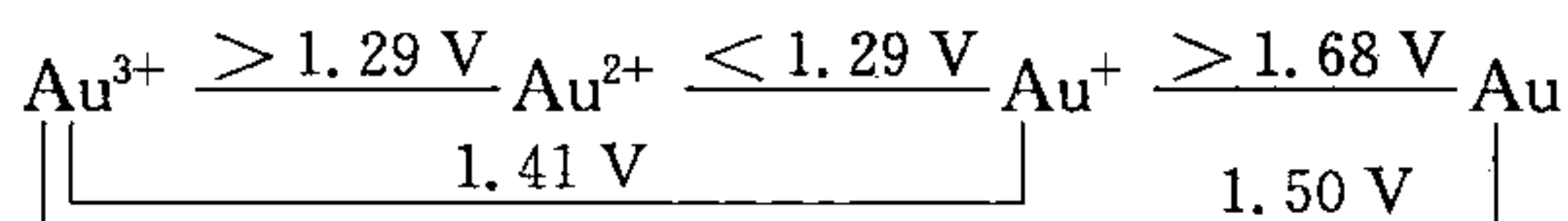
加热温度不高于673K,此时Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>已分解,AgNO<sub>3</sub>则不分解,然后重结晶,得到纯AgNO<sub>3</sub>

(2) 中和:在AgNO<sub>3</sub>的溶液中加入新沉淀的Ag<sub>2</sub>O

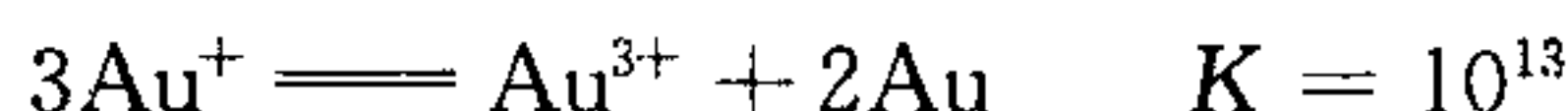


8.  $\text{Ag}^+$  离子属 18 电子构型, 由于  $4d^{10}$  屏蔽作用小, 所以  $\text{Ag}^+$  离子的有效电荷大, 极化作用强。从  $\text{F}^-$  离子到  $\text{I}^-$  离子, 离子半径依次增大, 所以负离子的极化率(变形性)强, 其极化率顺序为  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 。这两方面因素导致银的卤化物从  $\text{AgF}$  到  $\text{AgI}$  离子性减弱, 共价性增强, 因此从  $\text{AgF}$  到  $\text{AgI}$  溶解度依次减小。极化作用和变形性越强, 负离子的电荷越容易向正离子空轨道上跃迁, 导致吸收长波长可见光, 卤化银本身显示短波长可见光, 故颜色依次加深。

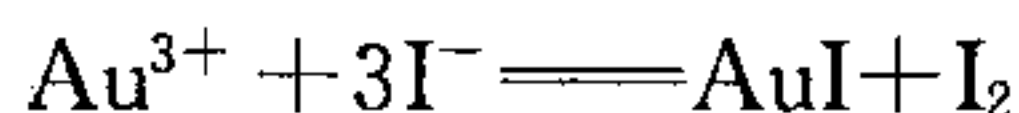
9. Au 的标准电极电势如下



从以上电极电势来看, 在溶液中  $\text{Au}^{3+}$  稳定,  $\text{Au}^+$  容易歧化



$\text{Au}^+$  的配合物比较稳定, 故可存在于水溶液中。 $\text{Au}^{3+}$  的氧化能力较强。 $\varphi^\ominus$  约为 1.41 V, 而  $\text{I}_2$  的氧化能力弱, 相反  $\text{I}^-$  离子的还原能力较强。因此  $\text{Au}^{3+}$  可将  $\text{I}^-$  氧化。



10. 因为 Au、Pt、Pd 的合金作触点不会打电火花。

11. 溶于  $\text{HNO}_3$  是氧化还原反应

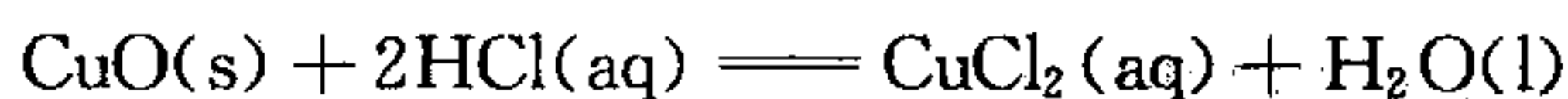
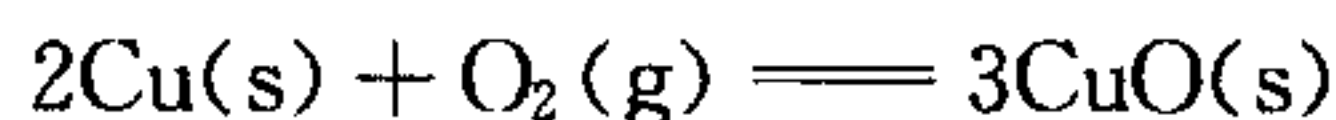


溶于 KCN 是配合反应和氧化还原反应



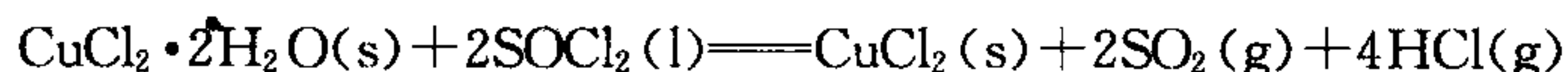
12.  $\text{MCl}_2 < \text{MBr}_2 < \text{MI}_2$ 。 $\text{Cu}(\text{I})$  和  $\text{Ag}(\text{I})$  离子均为  $d^{10}$  构型, 它们与过渡金属离子八面体配合物的光化学顺序相反, 其稳定顺序以  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  而变化。I 的电负性最小, 相应变形性大, 易于氧化, 属于软碱, 而  $\text{Cu}(\text{I})$  和  $\text{Ag}(\text{I})$  属于软酸, 根据软亲软的原则, 以  $\text{MI}_2$  为最稳定。

13. 解

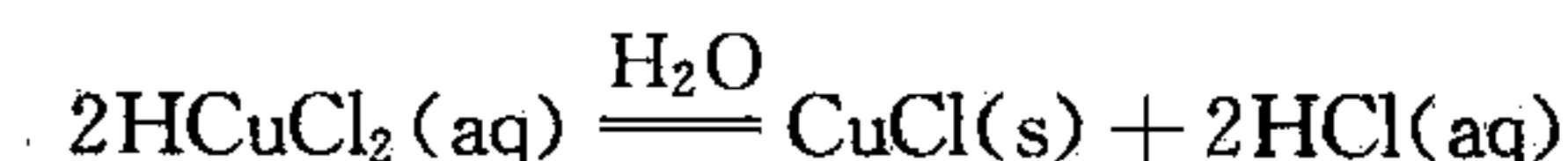
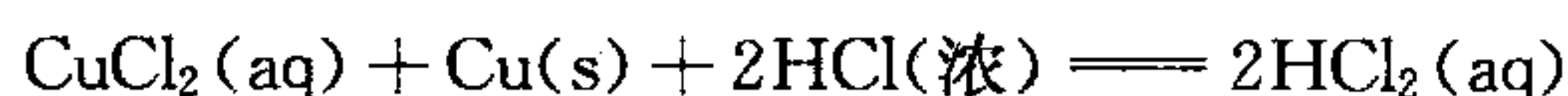


氯化铜溶液加热浓缩, 结晶出  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

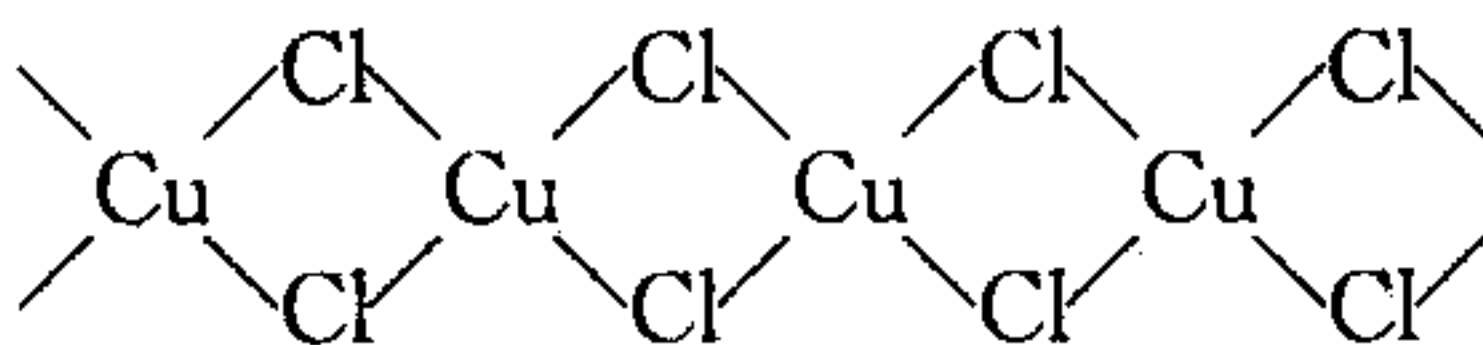
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入脱水剂  $\text{SOCl}_2$  或在  $\text{HCl}(\text{g})$  气氛中加热脱水, 生成  $\text{CuCl}_2$  (无水)



$\text{CuCl}_2$  与 Cu 反应, 在浓盐中反应, 生成  $\text{CuCl}$  (白)



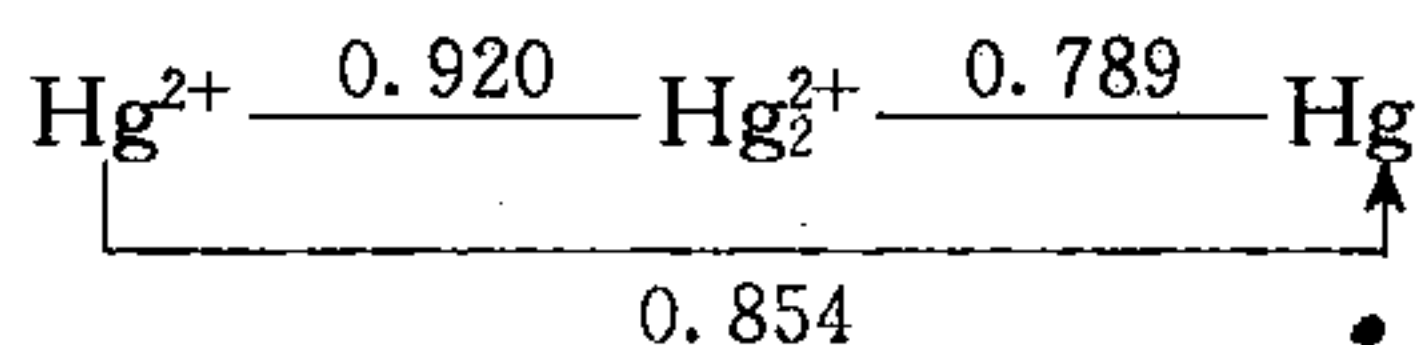
CuCl<sub>2</sub> 的结构为纤维状



14. 50%。
15.  $[\text{Ag}^+] = 9.6 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $[\text{NH}_3] \approx 6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{Cl}^-] = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。
16.  $[\text{NH}_3] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{Ag}^+] = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = 6.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9.76 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{NH}_4^+] = 6.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  
 $[\text{OH}^-] = 6.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
17.  $K_{\text{稳}, \text{AuCl}_2^-} = 9.6 \times 10^8$ ;  
 $K_{\text{稳}, [\text{AuCl}_4]^-} = 1.8 \times 10^{25}$ 。
18.  $K_{\text{sp}, \text{CuI}} = 1.4 \times 10^{-12}$ 。
19.  $[\text{Cu}^{2+}] = 3.64 \times 10^{-28}$ 。
20.  $K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{S}} = 1.12 \times 10^{-50}$ 。
21. 锌副族元素的最外层电子构型为  $(n-1)d^{10}ns^2$  它们仅能失去  $ns$  上的两个电子, 形成  $d^{10}$  构型的离子。也就是说, 它们不形成未满  $d$  壳层的化合物。因此它们不属于过渡金属。然而它们在生成配合物的能力上, 特别是和氨、胺类、卤素离子及氰化物的反应上, 和  $d$  区元素又有某些相似之处。但它们不形成羰基、亚硝酰、烯烃等等配合物, 又有别于过渡金属。

锌副族仅失掉  $ns$  上的两个电子(虽然有 +1 氧化态存在, 但这种氧化态极不稳定, 只有  $\text{Hg}_2^{2+}$  可以存在), 也没有证实过有高于 +2 氧化态。这是因为  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$  具有很高的第三电离能, 而溶剂化能或晶格能都不足以保持 +3 氧化态的化学稳定性。但锌副族毕竟具有较高的正电性, 它们虽不如碱土金属那样活泼, 但比铜副族要活泼, 可从以下方面对比: (1) 电极电势的大小; (2) 同非氧化性酸的反应; (3) 生成氧化物的难易程度等方面。

22. 在酸性介质中, 汞的电势图如下:

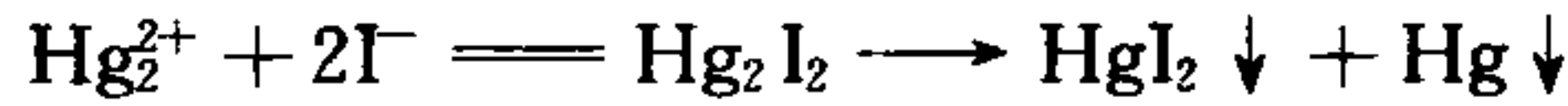


对于歧化平衡  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Hg}^{2+}$ ,  $\epsilon^\ominus = -0.131 \text{ V}$ , 其平衡常数

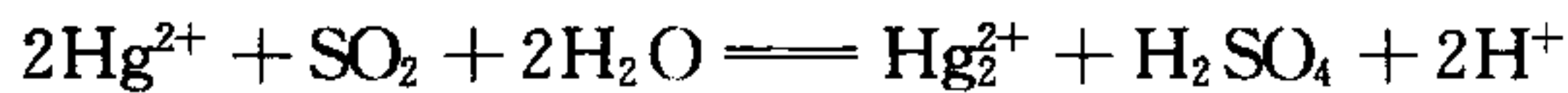
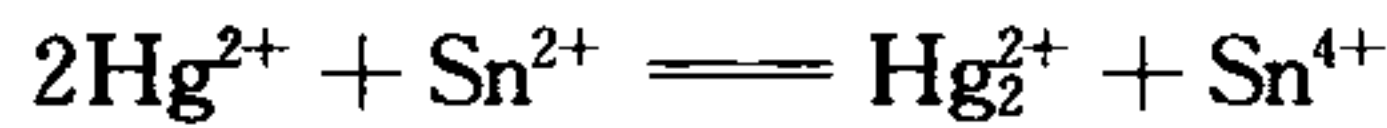
$$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 6.0 \times 10^{-3}$$

平衡常数表明, 虽然  $\text{Hg}_2^{2+}$  相对于歧化作用是稳定的, 但从标准电极电势图看出, 只有

电极电势处于 0.79~0.85 V 的氧化剂,才能使 Hg 氧化为 Hg(I),而不能氧化到 Hg(II),此范围如此之小,以致很难找到合适的氧化剂。若用过量的氧化剂处理 Hg 时,则 Hg 全部转化为 Hg(II),但存在过量(50%以上)的 Hg 时,则只能生成 Hg(I),由此可得出这样的结论,任何试剂如果它减弱  $\text{Hg}^{2+}$  的活度(用沉淀剂或生成配合物的方法)的程度远大于它降低  $\text{Hg}_2^{2+}$  的活度时,则将引起  $\text{Hg}_2^{2+}$  的歧化,实例如下

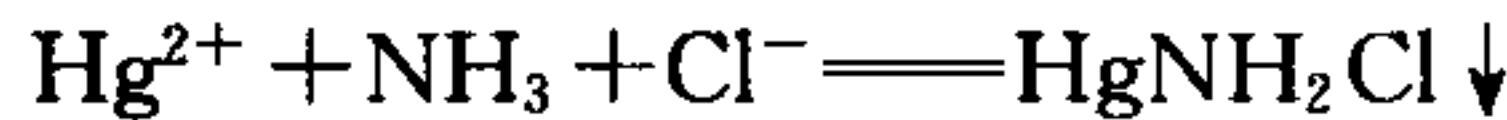


$\text{Hg}^{2+}$  转化为  $\text{Hg}_2^{2+}$  的反应



23. (1)对于锌、镉盐, $\text{NH}_3$  不过量时,生成氢氧化物  $\text{M}(\text{OH})_2 \downarrow$ ;  $\text{NH}_3$  过量时,生成配离子  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

(2)对于 Hg 盐有两种情况

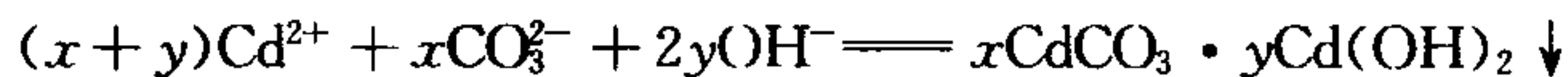


若 Hg 盐的溶液中存在  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,则  $\text{Hg}^{2+}$  的反应如下

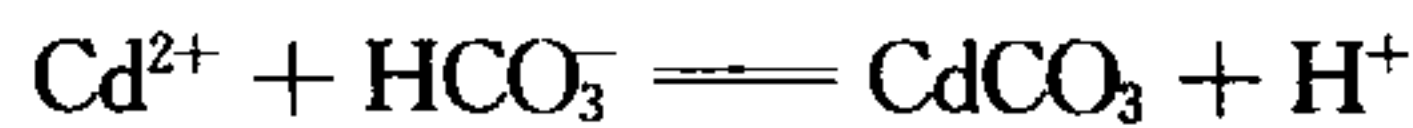
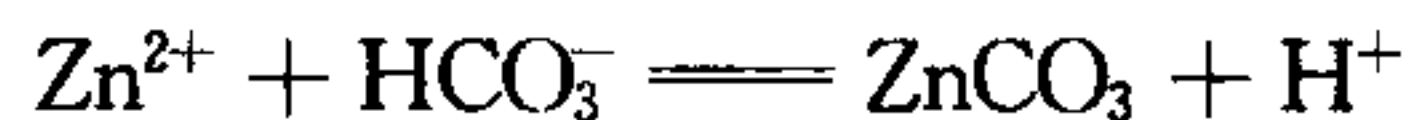


$\text{Hg}_2^{2+}$  由于歧化,亦可生成  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

24. (1) 加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



(2) 加入  $\text{NaHCO}_3$



25.  $\text{HgCl}_2$  是难电离的。

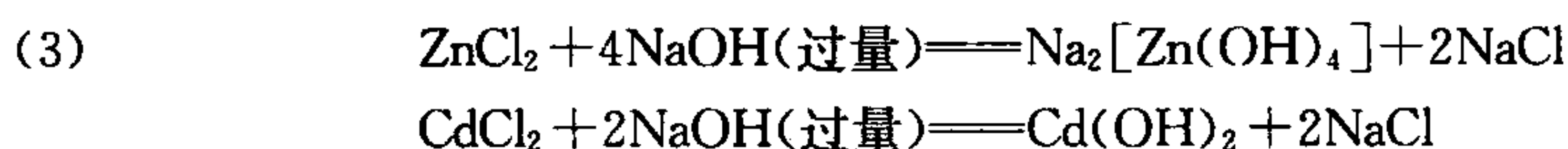
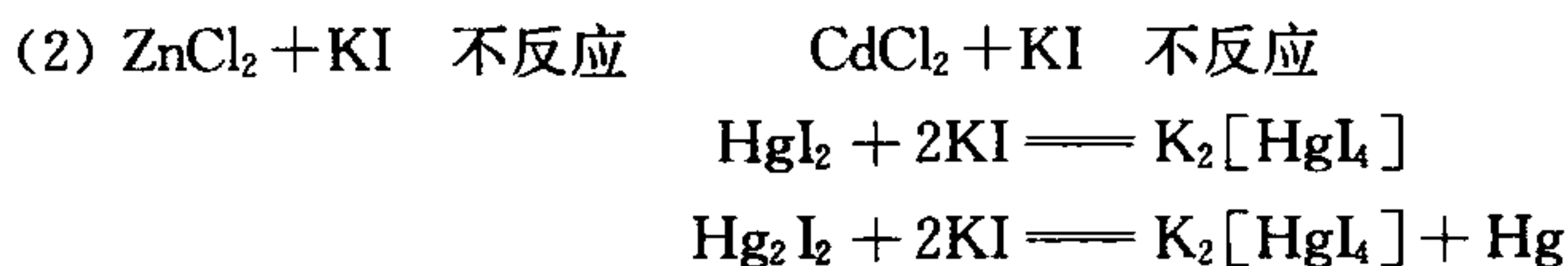
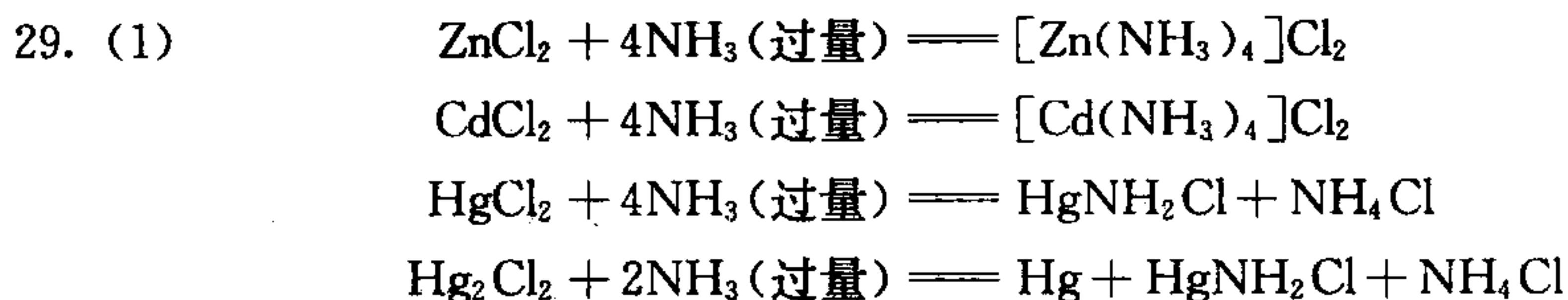
26. (1)锌的性质介于镁和镉之间;(2)它们的硫酸盐是同晶,复盐和配合物的组成常常是相同的,如  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;(3) $\text{MgF}_2$  和  $\text{ZnF}_2$  均为金红石型结构; $\text{MgCO}_3$  与  $\text{ZnCO}_3$  同晶,为方解石结构;它们都可形成  $\text{AB}_2\text{O}_4$  型的尖晶石结构;(4) $\text{MgCl}_2$  及  $\text{ZnCl}_2$  均易溶于水,而  $\text{MgF}_2$  及  $\text{ZnF}_2$  均难溶;(5)它们与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作用都生成碱式盐,与氮生成  $\text{M}_3\text{N}_2$  的氮化物。

27. (1) $\text{Zn}(\text{OH})_2$  为两性, $\text{Cd}(\text{OH})_2$  以碱性为主,而  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  为非常弱的碱,在同系列中实属反常;(2) $\text{Zn}$  和  $\text{Cd}$  的氯化物基本上属离子型,而  $\text{HgCl}_2$  为分子晶格;(3) $\text{Zn}$  和  $\text{Cd}$

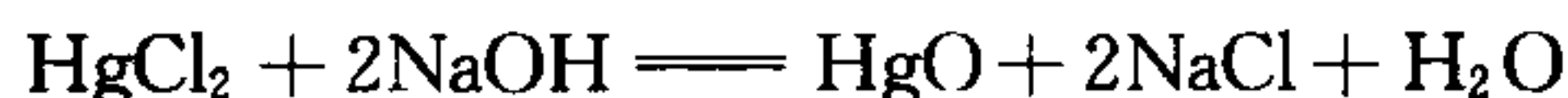


是正电性金属,而 Hg 具有高的正标准电极电势;(4)三种二价离子均易形成配位化合物,但  $\text{Hg}^{2+}$  的配合物的形成常数按数量级要比  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  配合物大许多;(5) $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$  在自然界常以伴生矿一起存在,而 Hg 不与其共生。

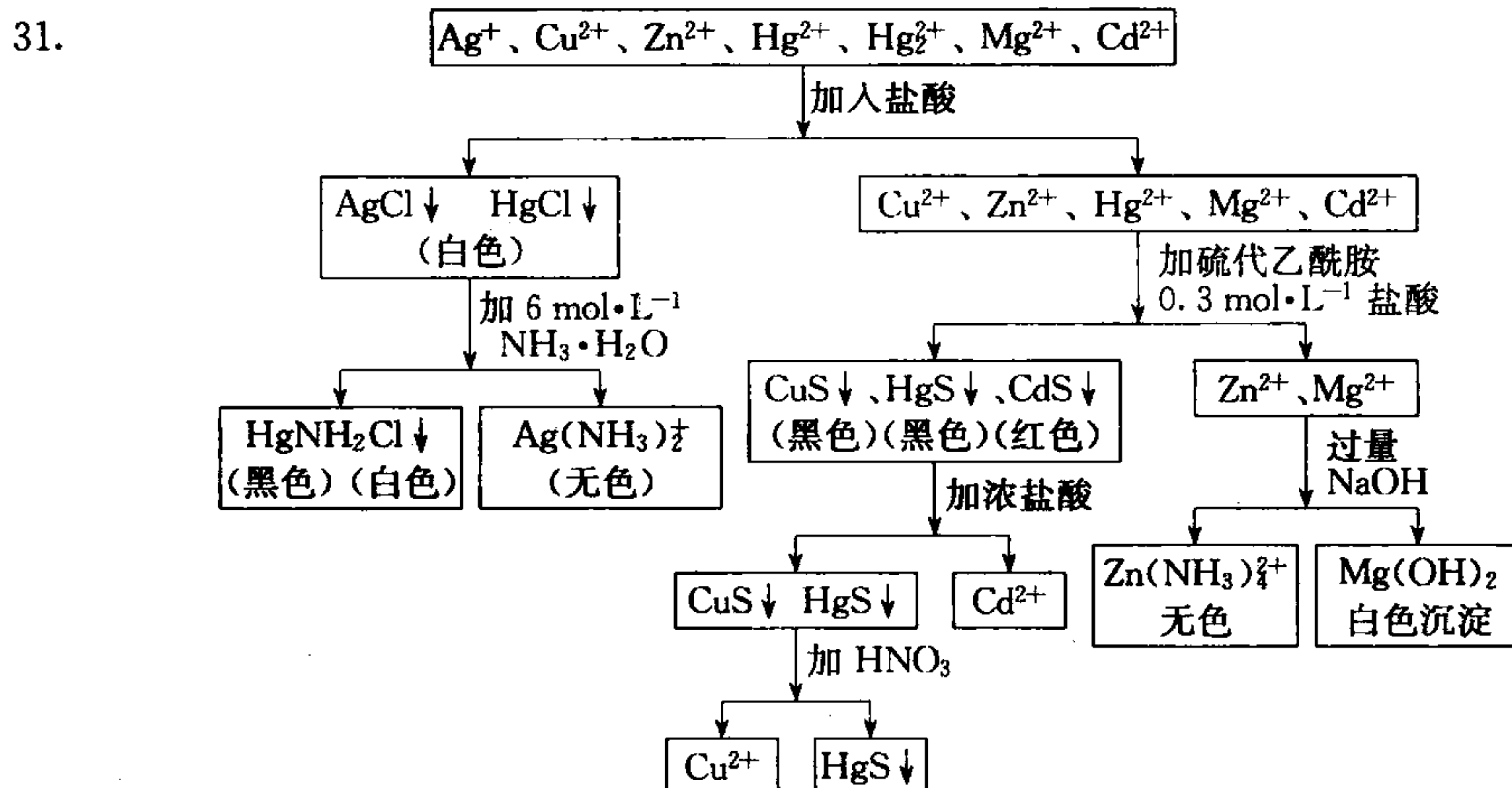
28. 金属汞与  $\text{HgSO}_4$  反应: $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$  金属汞进入溶液,然后再让  $\text{Hg}_2^{2+}$  发生歧化,可以得到纯 Hg。



$\text{Cd}(\text{OH})_2$  也具有微弱的酸性,它与浓碱溶液反应,生成  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$



30. (1)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  可溶于过量碱中,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不溶;  $\text{Zu}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  可以生成  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  盐不能;  $\text{Zn}^{2+}$  在低酸度下可被  $\text{H}_2\text{S}$  沉淀为  $\text{ZnS}$ 。  $\text{Mg}^{2+}$  盐不与  $\text{H}_2\text{S}$  反应。(2)  $\text{Zn}^{2+}$  与过量碱反应可形成  $\text{ZnO}_2^-$  而  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  不溶于过量碱中;  $\text{ZnS}$  为白色,  $\text{CdS}$  为黄色。(3) ①  $\text{CdS}$  可溶于浓  $\text{HCl}$ , 而  $\text{CuS}$  则不溶。 ②  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  可生成硫化物沉淀,  $\text{Mg}^{2+}$  不生成硫化物。 所以可分离出  $\text{Mg}^{2+}$ , 然后将  $\text{ZnS}$  和  $\text{CdS}$  溶于稀  $\text{HCl}$ ,  $\text{ZnS}$  溶,  $\text{CdS}$  则不溶, 可彼此分离。



32. 因为该反应是放热的,  $\therefore \Delta_r H_m < 0$ , 该反应的  $\Delta_r S_m$  也小于零,  $\therefore$  气体分子数减少。其

$T_{\text{转向}} = 673 \text{ K}$ , 故在  $673 \text{ K}$  以后, 反应逆向进行, 所以  $\Delta G$  由负变为正。

33. 铜被锌置换出来并镀在锌上, 形成了局部电池。另外氢在铜表面的超电压小于锌。
34. 因为锌镉常为伴生矿, 所以在冶炼过程中  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$  的粉尘扩散于厂区周围, 而  $\text{Cd}$  的化合物是剧毒的。
35. 因为  $\text{Cd}^{2+}$  的离子半径为  $97 \text{ pm}$ , 与  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径  $99 \text{ pm}$  几乎相等, 所以  $\text{Cd}^{2+}$  可代换出  $\text{Ca}^{2+}$  离子。
36. 因为二甲基汞是一个非极性、易挥发的化合物, 它很少受空气及水的影响, 在暗处可存在几个月。由于它是非极性的, 很容易溶解于有机溶剂。在人体内极易被吸收而在大脑中积存, 造成不可治愈的伤害。
37.  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  形成难溶的  $\text{HgS}$  沉淀。但在含汞的废水中,  $\text{Hg}^{2+}$  含量不会太大, 为了使  $\text{Hg}^{2+}$  尽可能完全沉淀, 势必要增大  $\text{Na}_2\text{S}$  的投放量。但过多的  $\text{Na}_2\text{S}$  导致盐效应和配位效应反而可使  $\text{HgS}$  溶解而生成  $[\text{HgS}_2]^{2-}$  配离子, 而达不到除  $\text{Hg}^{2+}$  的目的。为了解决这一矛盾, 可再加入一定量的  $\text{FeSO}_4$ , 使过量的  $\text{Na}_2\text{S}$  与  $\text{FeSO}_4$  反应生成  $\text{FeS}$  沉淀, 防止  $[\text{HgS}_2]^{2-}$  配离子的形成。生成的  $\text{FeS}$  可与悬浮的  $\text{HgS}$  形成共沉淀而沉降下来。
38.  $[\text{Hg}^{2+}] = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。在此条件下仍有少量  $\text{Hg}_2^{2+}$  歧化为  $\text{Hg}^{2+}$  及  $\text{Hg}$ 。
39. 经计算, 仅形成  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子。
40. 化学式为  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

## 第 12 章 过渡元素( I )

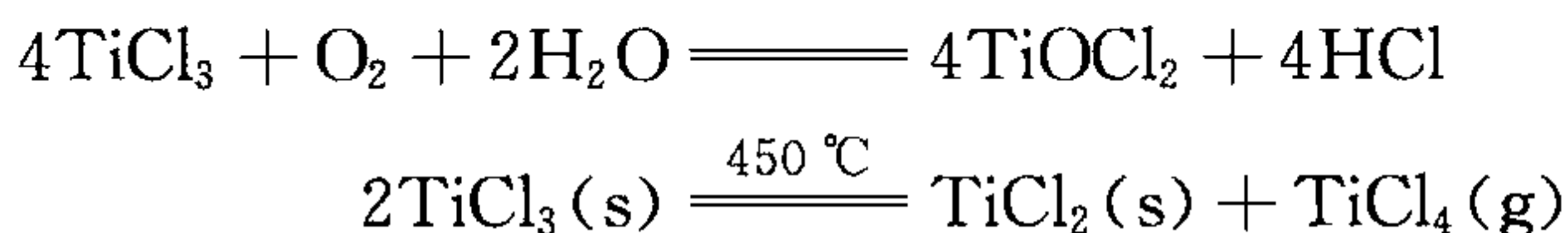
过渡元素可定义为具有部分填充 d 或 f 壳层电子的元素。它包括周期系第四、五、六周期,从ⅢB到Ⅷ族元素,共八个直列。ⅢB族的钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)和其他镧系元素在性质上非常相似,常将它们统称为稀土元素。第Ⅷ族元素虽然是同一纵行的元素,仍表现过渡元素的规律性,但第四周期的三元素彼此间的性质更相似,所以Ⅷ族元素在过渡元素(Ⅱ)中叙述。本章为周期系的第ⅢB族到ⅦB族元素,重点掌握钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)和锰(Mn)等元素及化合物的性质。

### 12.1 钛族元素

ⅣB族元素原子的价电子构型为 $(n-1)d^2ns^2$ ,最高氧化态为+4。天然存在的钛化合物都具有此种氧化态,钛还有+2和+3氧化态化合物,但不稳定,易被氧化成+4氧化态;锆和铪几乎在所有化合物中都为+4氧化态,它们的低氧化态化合物只在固态时比较稳定,在水溶液中不能存在。由于镧系收缩,造成了Zr、Hf以及ⅤB的Nb、Ta、ⅥB的Mo、W的原子半径和离子半径相似,所以这三对元素的化学性质非常相似。

钛族元素单质的化学性质较活泼,但因金属表面易生成致密的氧化膜,因而在室温下,不与无机酸反应,也不与热碱溶液反应,但能溶于热的盐酸和硝酸中,特别易溶于HF(aq)或含 $F^-$ 离子的酸中。

Ti的+3氧化态化合物可以用Zn、Fe等还原剂将 $TiO^{2+}$ 离子还原而得到,也可将 $TiCl_4$ 蒸气与过量的 $H_2$ 在灼热的管中还原,可得到紫色粉末状的 $TiCl_3$ ,还可以用Ti本身与 $TiCl_4$ 反应制得 $TiCl_3$ 。 $TiCl_3$ 易被空气氧化,在 $450^\circ C$ 时可发生歧化



$TiCl_2$ 为红棕色固体,具有强还原性,与水剧烈反应生成氢气。

钛分族元素+4氧化态最常见的化合物是 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 和 $HfO_2$ 。它们的熔点

高,后两者可作坩埚,前者可作高级白色颜料,称为钛白。它兼有铅白[2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]的掩盖性(即附着力强)和锌白(ZnO)的持久性。TiO<sub>2</sub>溶于浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,加热煮沸,得到β型钛酸。它既不溶于酸,也不溶于碱。若往新制备的Ti(IV)盐的酸性溶液中加入碱,得到新鲜的水合二氧化钛,即α型钛酸。它既溶于稀酸,又溶于浓碱。这与锡酸的性质相似。

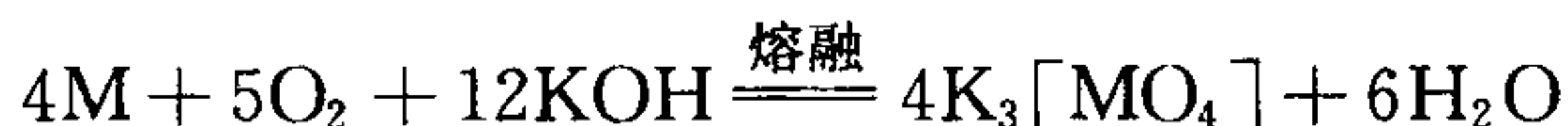
钛(IV)的卤化物中以TiCl<sub>4</sub>最为重要。在常温下,TiCl<sub>4</sub>是易挥发的无色液体,其蒸气遇潮湿空气冒白烟,可用于气相反应的跟踪和制造烟幕弹。

在Ti(IV)的溶液中加入过氧化氢,呈现特征的颜色。在强酸性溶液中显红色,在稀酸或中性溶液中显橙黄色。利用这一灵敏的显色反应可以进行钛或过氧化氢的比色分析。

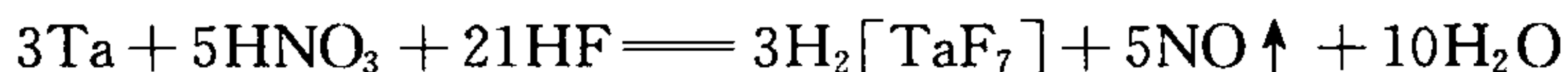
## 12.2 钒族元素

VB族元素原子的价电子构型为(n-1)d<sup>3</sup>ns<sup>2</sup>,最高氧化态为+5,其他氧化态还有+4、+3、+2,在某些配合物中还可以呈现低氧化态+1、0、-1,如V(CO)<sub>6</sub>、V(CO)<sub>6</sub><sup>-</sup>等。

钒族元素单质是强还原剂,但在室温下它们的活泼性较低,这是由于它们容易呈钝态的缘故。在氧化剂存在下它们溶于熔融的碱

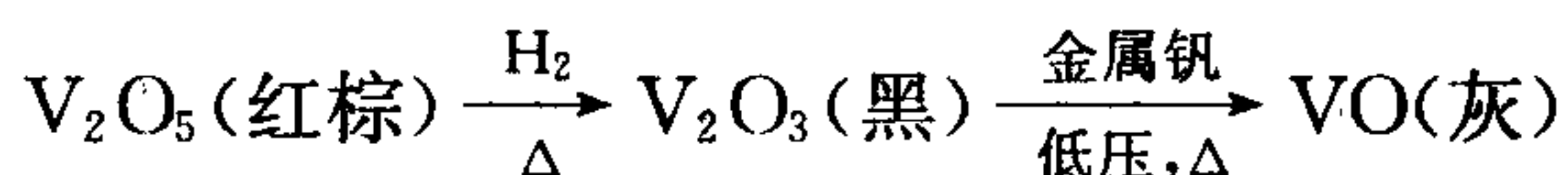


也可溶于HF和HNO<sub>3</sub>的混合酸中



钒族金属的制备是从天然矿物转变成M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或者卤化物的配合物,然后用活泼金属还原。

+2、+3氧化态的钒化合物不稳定,V<sup>3+</sup>离子在碱性条件下很容易被空气氧化,V<sup>2+</sup>在空气中也迅速被氧化,在稀酸中能放出H<sub>2</sub>。通过V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与还原剂反应可以制得这些氧化物

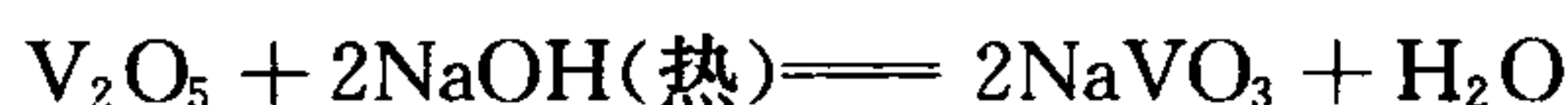
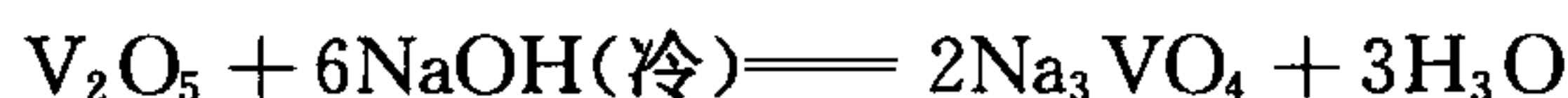


+4氧化态的氧化物VO<sub>2</sub>为深蓝色固体,是两性氧化物,它与强碱作用生成钒(IV)酸盐VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>离子及其聚合物,与酸作用生成VO<sup>2+</sup>。VO<sub>2</sub>也可以通过V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与还原剂反应而制得

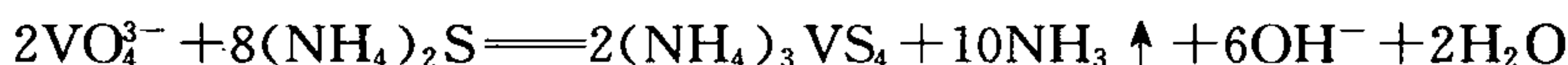




+5 氧化态的化合物都有毒,最常见的是  $V_2O_5$  和钒酸盐。 $V_2O_5$  是橙红色粉末,微溶于水,以酸性为主,易溶于强碱溶液中



$V_2O_5$  有较强的氧化性,它与浓盐酸反应,生成氯气。钒(V)的卤化物是共价化合物,有水解性,也能与碱性卤化物反应。 $VO_4^{3-}$  离子中的氧可以被其他阴离子取代,如  $S^{2-}$  离子等

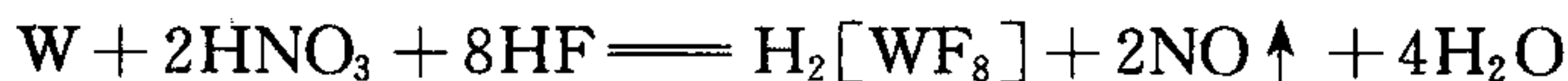


在酸性条件下,钒酸盐是强氧化剂( $\varphi_{VO_2^+/VO^{2+}} = +1.0 \text{ V}$ ),它可以氧化  $Fe^{2+}$  离子、草酸、酒石酸和乙醇等。这些反应可以用于氧化还原容量法测定钒。

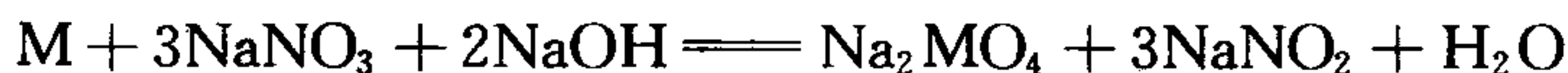
### 12.3 铬族元素

VI B 族元素原子的价电子构型分别为  $3d^5 4s^1$ ,  $4d^5 5s^1$ ,  $5d^4 6s^2$ 。钨的价电子构型之所以例外,是由于  $6s^2$  电子云的钻穿效应,使  $6s^2$  电子能量降低。铬可显从零到+6 的所有氧化态,甚至还有负氧化态在酸性介质中,+3 氧化态最稳定,其次是+6 氧化态,零和+1 氧化态在配合物中出现,如  $Cr(CO)_6$ 、 $[Cr(\text{dipy})_3]ClO_4$  等;钼和钨也有多种氧化态,但最稳定的是+6 氧化态,较低氧化态在配合物或金属簇状化合物中出现,如  $[M(CN)_8]^{4-}$ ,  $[W_2Cl_9]^{3-}$  等。

铬的还原性相当强,钼和钨的化学性质较稳定。由于铬的钝化性,使铬有很强的抗腐蚀性,所以它在王水和硝酸中都不溶。钼和钨的表面也容易形成一层钝化的薄膜,钼与浓硝酸、热浓硫酸和王水作用,钨仅溶于  $HNO_3$  和  $HF$  的热混合液中



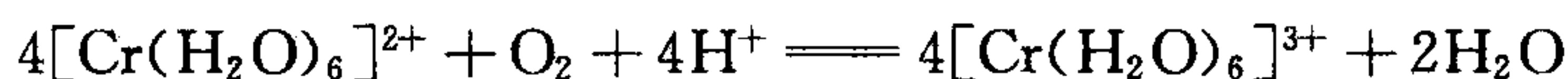
钼和钨都可以溶于含氧化剂的熔融的碱液中



+2 氧化态的铬的化合物,可由铬与稀盐酸或稀硫酸在惰性气氛中共热制得



$Cr(II)$  在水中以水合离子  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  存在,它是高自旋配离子,所以一个电子在高能的  $e_g$  轨道上,极易失去,因此  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  是强还原剂,很容易被空气氧化

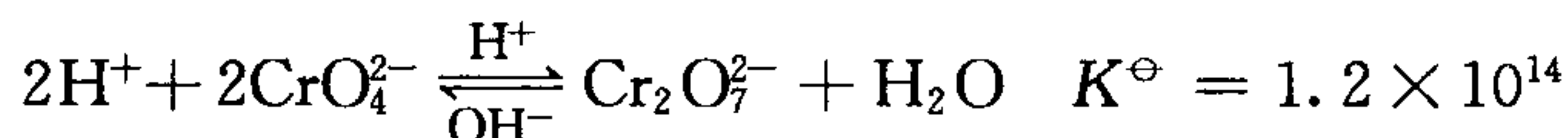


常见的 Cr 的 +3 氧化态的化合物有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CrCl}_3$  和铬矾等。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  是绿色粉末,微溶于水,有两性。灼烧过的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  不溶于酸和碱,可作为绿色颜料。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  也有两性,只有在过量碱存在下  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  稳定,在水中,尤其是加热煮沸时完全水解,又变成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀。把  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  (可简写成  $\text{CrO}_2^-$ ) 从  $\text{ZnO}_2^{2-}$ 、 $\text{AlO}_2^-$  中分离出来的最佳方法是:加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{Br}_2$  等氧化剂,把  $\text{CrO}_2^-$  氧化成  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,然后再小心酸化,使  $\text{CrO}_4^{2-}$  转化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,而  $\text{ZnO}_2^{2-}$ 、 $\text{AlO}_2^-$  转化为  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀。在酸性条件下, $\text{Cr}^{3+}$  离子的还原性弱,只有用强氧化剂才能把  $\text{Cr}^{3+}$  离子氧化到  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子。 $\text{Cr}(\text{III})$  形成配合物的能力很强,除少数例外, $\text{Cr}(\text{III})$  形成配位数为 6 的配合物。 $\text{Cr}(\text{III})$  的氨合物在固态时稳定,在水溶液中渐渐分解



所以在非水溶剂或液氨中较易形成氨合物。 $\text{Cr}(\text{III})$  的硫化物和碳酸盐跟铝的相应弱酸盐一样,都不能在水中存在,只能用干法制得,因为它们在水中会彻底水解。

+6 氧化态的铬的重要化合物有  $\text{CrO}_3$ 、 $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ 、铬酸盐和重铬酸盐等。 $\text{CrO}_3$  又称为铬酐,为深红色晶体。它相应的水化物是  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  和  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,这两个酸根离子存在下列平衡



虽然 +6 氧化态的铬的含氧酸不稳定,但它们的盐是相当稳定的。在含有  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的酸性溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,则生成深蓝色的铬的过氧化物  $\text{CrO}_5$  或它的水合物过铬酸( $\text{H}_2\text{CrO}_6$ )



$\text{CrO}_5$  的结构式为: 。它不稳定,易分解

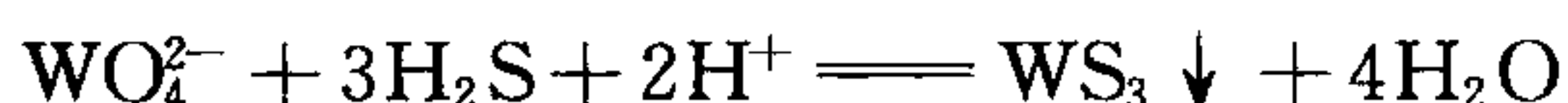
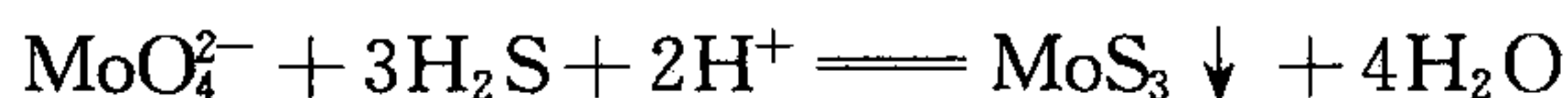


所以蓝色不久消失,变为绿色。为了增加  $\text{CrO}_5$  的稳定性,反应必须在冷溶液中进行,同时用乙醚或其他有机溶剂(如戊醇)萃取。在含有  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子的中性溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,则生成紫色的  $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{OH})]^-$



钼和钨的 +6 氧化态的化合物中, $\text{WO}_3$  与  $\text{MoO}_3$  的结构与  $\text{CrO}_3$  不同, $\text{CrO}_3$

具有由  $\text{CrO}_4$  四面体形成的链式结构,而  $\text{MoO}_3$  具有层状结构,其中每个钼按变形八面体被氧原子所围绕。钼酸和钨酸在水中的溶解度小且易形成多酸,还可以形成杂多酸。 $\text{MoO}_4^{2-}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$  与  $\text{H}_2\text{S}$  作用



这些硫化物沉淀能溶于  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  中,形成硫代酸盐。钼(VI)和钨(VI)的氧化性远比铬(VI)的氧化性小。

## 12.4 锰族元素

VII B 族元素原子的价电子构型为  $(n-1)d^5 ns^2$ ,其中 Tc 为  $4d^6 5s^1$ 。锰可显 -2 到 +7 所有氧化态,其中稳定的是 Mn(II)( $d^5$  构型)、Mn(IV)( $d^3$  构型)、Mn(VII)( $d^0$  构型),这符合非键电子排布。锝、铼以 +7 氧化态为主。

锰是活泼金属,在空气中加热,可燃烧生成  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,易溶于稀酸,甚至与热水作用,放出氢气。在室温下锰的表面形成氧化层,甚至与冷的浓  $\text{HNO}_3$  也形成较强的氧化膜,所以稳定。锝与铼是比较稳定的金属,铼燃烧生成  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,它们难溶于盐酸而溶于浓硝酸,生成  $\text{HMO}_4$ 。

锰的零或者负氧化态主要呈现在某些形成反馈  $\pi$  键的配合物中,如  $\text{Mn}_2^{(0)}(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Na}[\text{Mn}^{-1}(\text{CO})_5]$ 。

锰的 +2 氧化态在酸性溶液中稳定,但在碱性溶液中不稳定,最初析出  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (粉色),此沉淀很快被氧化为棕褐色的锰(IV)的氢氧化物  $\text{MO}(\text{OH})_2$ 。在酸性条件下,用强氧化剂 [ $\text{PbO}_2$ 、 $\text{NaBiO}_3$  或  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ] 可把  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{MnO}_4^-$ 。由于  $\text{MnO}_4^-$  呈紫色,所以利用这些反应可以定性鉴定  $\text{Mn}^{2+}$  离子。在碱性条件下 Mn(II) 盐被氧化成  $\text{MnO}_2$  或锰(VI)酸盐。

锰的 +4 氧化态主要以  $\text{MnO}_2$  或配合物的形式存在。 $\text{MnO}_2$  不溶于水,是两性氧化物,但碱性与酸性都较弱,其酸性表现在它与强碱或碱性氧化物熔融得  $\text{MnO}_3^{2-}$  盐。在酸性介质中, $\text{MnO}_2$  的氧化性较为突出,在碱性介质中, $\text{MnO}_2$  与氧化剂反应,表现出还原性。

锰的 +6、+7 氧化态的化合物中,以高锰酸钾最为重要。高锰酸钾具有极强的氧化性,在碱性溶液中其氧化性不如在酸性溶液中强。其还原产物因介质的酸碱性而不同:在酸性溶液中, $\text{MnO}_4^-$  被还原成  $\text{Mn}^{2+}$  离子;在中性或弱碱性溶液中,被还原成  $\text{MnO}_2$ ;在强碱性溶液中,被还原为  $\text{MnO}_4^{2-}$  离子。在酸性溶液中  $\text{MnO}_4^-$  见光会发生分解

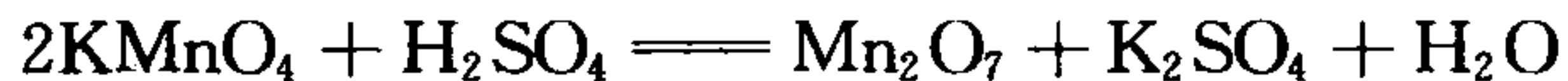




$\text{MnO}_4^-$  可以与  $\text{Mn}^{2+}$  反应,析出  $\text{MnO}_2$



将  $\text{KMnO}_4$  粉末在冷却下与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用,可以析出绿色油状的  $\text{Mn}_2\text{O}_7$



锰的氧化物及其水合物的酸碱性随氧化数的升高,酸性增大,碱性减小,中间氧化态的化合物表现为两性。如:

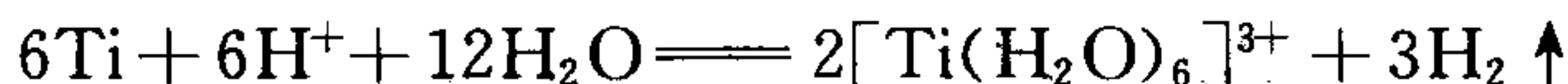
$\text{MnO}$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{Mn}_2\text{O}_7$
碱性	两性偏碱	两性偏酸	酸性

锰还存在+3、+5氧化态。在  $\text{MnSO}_4$  的浓硫酸溶液中滴加  $\text{KMnO}_4$  溶液,可得到深红色的  $\text{Mn}^{3+}$  离子,锰(III)化合物不稳定,易发生歧化,变成  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{MnO}_2$ 。 $\text{MnO}_2$  溶于浓  $\text{KOH}$ ,可以获得  $\text{Mn(III)}$  和  $\text{Mn(V)}$  的混合液,由于  $\text{MnO}_4^{3-}$  离子存在,此溶液呈蓝色。

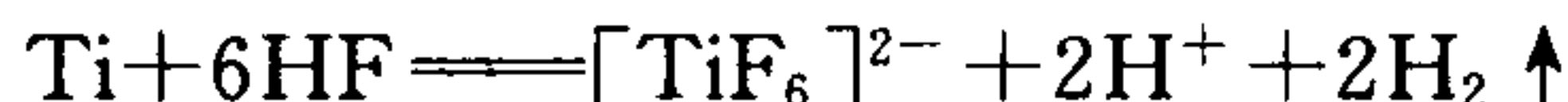
## 例 题

**【例 1】** 写出钛与热的浓盐酸、氢氟酸反应的离子方程式。试解释两者差别的原因。

**解答** Ti 与热的浓盐酸反应



Ti 与氢氟酸反应



它们之间的差别显然是由于 Ti 与氢氟酸反应时,生成了稳定的  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  配离子,使得  $\varphi_{\text{TiF}_6^{2-}/\text{Ti}}^\ominus$  变得更小,金属钛的还原性更强。

**【例 2】** 如何利用  $\text{Ti}^{3+}$  离子的还原性来测定溶液中钛的含量?

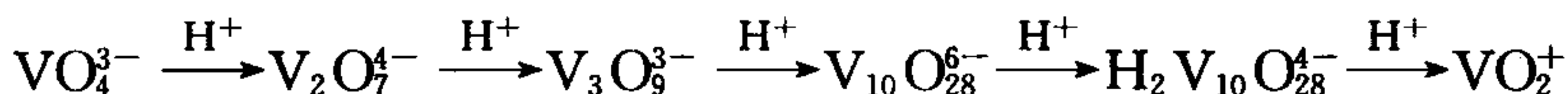
**解答** 方法为:在  $\text{Ti(IV)}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,在隔绝空气的条件下,先用铝片将  $\text{Ti(IV)}$  还原成  $\text{Ti(III)}$ ,然后用含  $\text{Fe}^{3+}$  离子的标准溶液作氧化剂进行滴定,用  $\text{KSCN}$  溶液作指示剂,微过量的  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  生成血红色配合物,以指示终点。从而达到测定溶液中钛的含量的目的。

**【例 3】** 简述向正钒酸盐的溶液中加入酸时,钒酸根的聚合情况以及颜色的变化,并解释  $\text{V}_2\text{O}_5$  和多钒酸根离子有颜色的原因。

**解答** 向正钒酸盐的溶液中加入酸,使 pH 值逐渐降低,会生成不同聚合度的多钒



## 酸盐

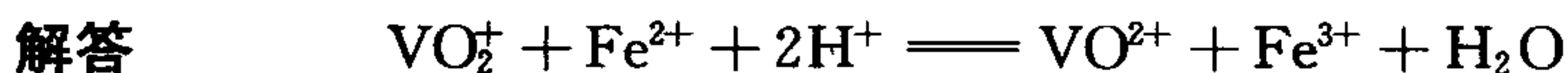


这显然是随氢离子浓度的增大,多钒酸根离子中的氧被氢离子夺走,钒氧比下降所致,当  $\text{pH} < 1$ , 溶液中主要是  $\text{VO}_2^+$  离子。

随着  $\text{pH}$  值的下降、聚合度的增大,溶液的颜色从无色到黄色再到深红色,最后溶液的颜色又呈黄色( $\text{VO}_2^+$  离子的颜色)。

$\text{V}_2\text{O}_5$  与上面的这些多钒酸根离子之所以有颜色,是因为钒、氧之间存在着较强的极化效应, $\text{O}^{2-}$  中的电子能吸收可见光向钒(V)发生电荷跃迁的缘故。

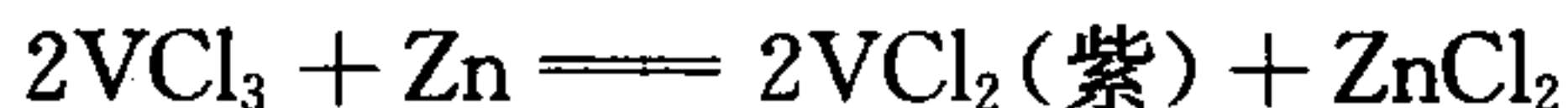
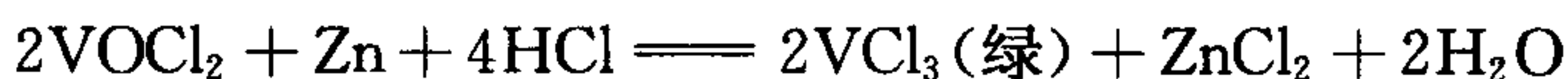
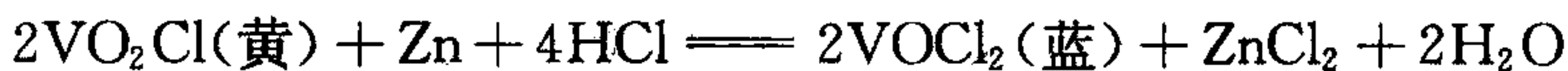
**【例 4】** 试写出用氧化还原容量法测定钒的离子方程式(还原剂以  $\text{Fe}^{2+}$  离子和草酸为例)。



(注意:在酸性条件下,钒酸根离子以  $\text{VO}_2^+$  形式出现,且呈现强氧化性,  $\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^\ominus = +1.0 \text{ V}$ )

**【例 5】**  $\text{VO}_2\text{Cl}$  的盐酸溶液与较强的还原剂锌汞齐反应,溶液中的颜色会发生什么样的变化? 写出相应的化学反应方程式。

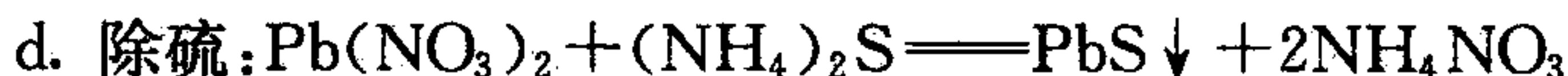
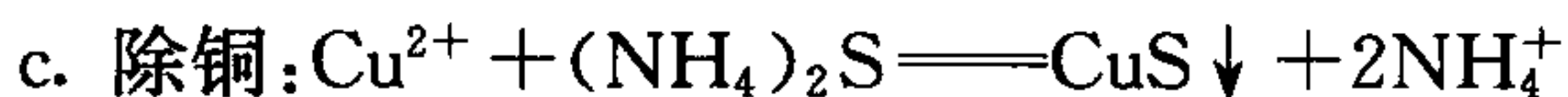
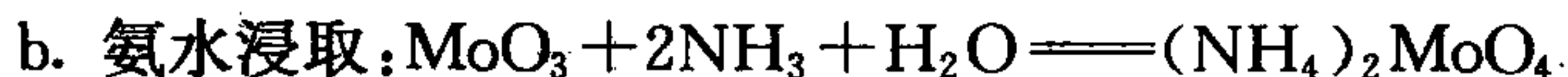
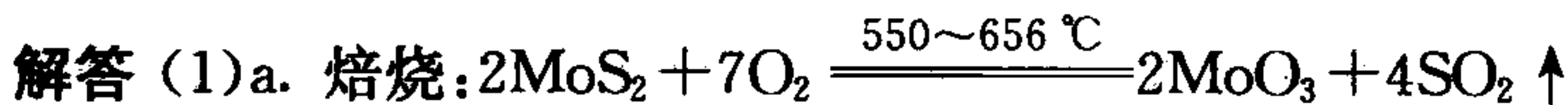
**解答** 上述两种物质的相互作用,溶液中的颜色有一系列的变化:由开始的黄色,逐渐变蓝、变绿,最后成为紫色。颜色的变化是钒(V)被锌还原成各种氧化态所致。涉及的化学反应方程式如下



**【例 6】** 我国的钼矿和钨矿在储量和产量方面都在世界上占重要地位。我国的钼矿主要有辉钼矿  $\text{MoS}_2$ , 钨矿主要是黑钨矿  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  和白钨矿  $(\text{CaWO}_4)$ 。

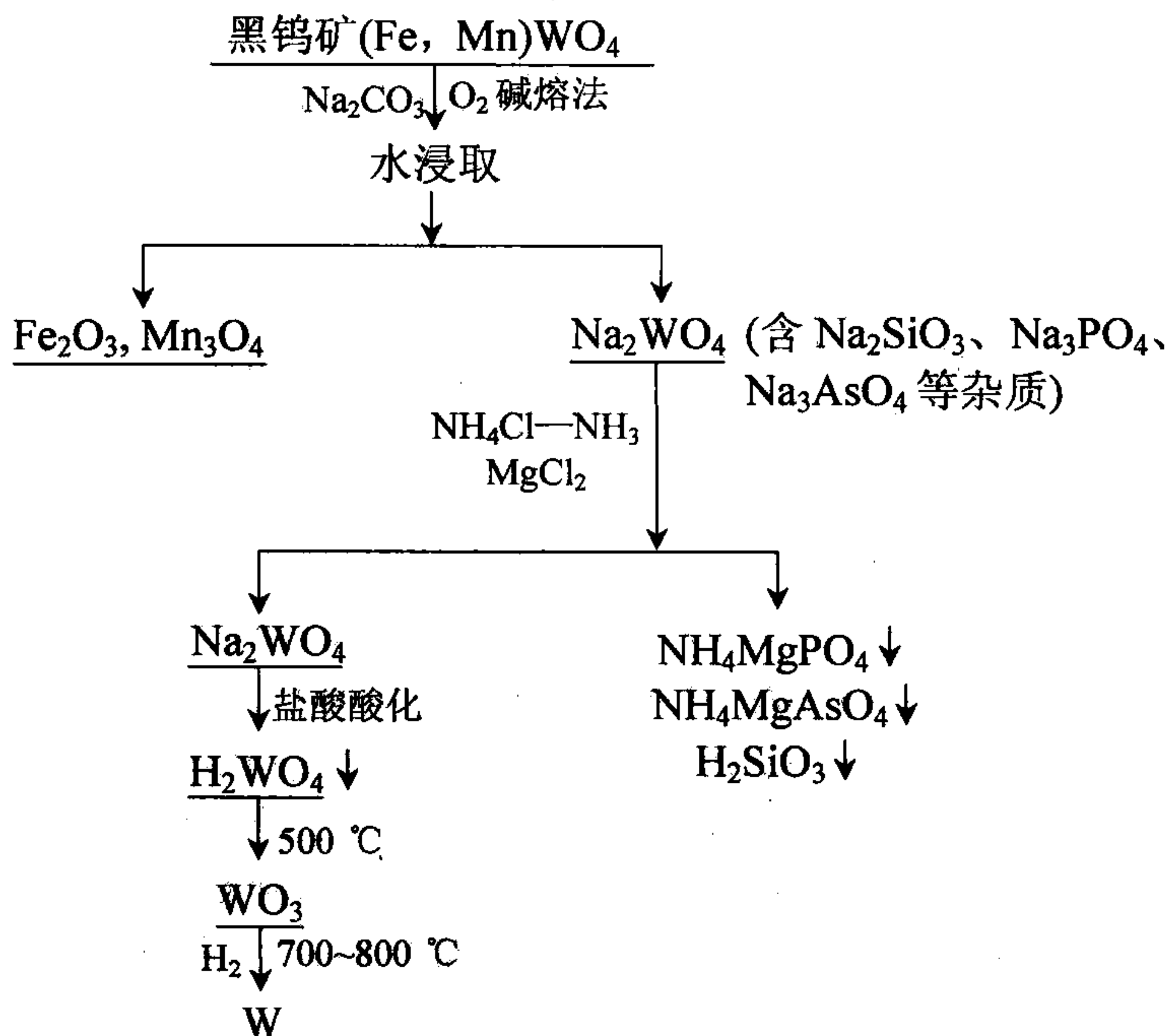
(1) 按照从辉钼矿中提取钼的工艺流程顺序,写出所涉及的化学反应方程式。

(2) 写出从黑钨矿中提取钨的工艺流程。



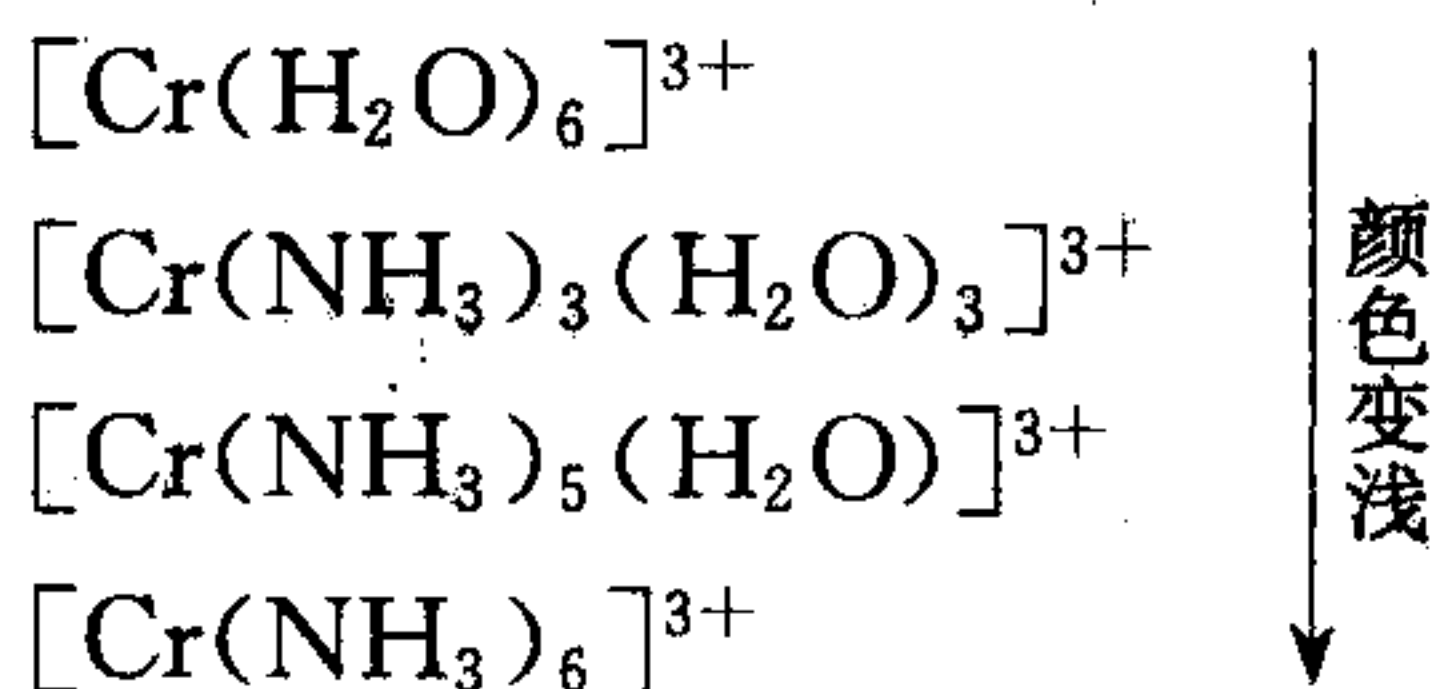
一旦硫除尽,过量的  $\text{Pb}^{2+}$  就与  $\text{MoO}_4^{2-}$  离子生成  $\text{PbMoO}_4$ , 这是加铅量已足够的标志。

- e. 酸化:  $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4$   
 f. 热解:  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \xrightarrow{400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}} \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 g. 还原:  $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$   
 (2)



**【例 7】** 三氯化铬中配位水被氨分子取代时能生成多少种配合物？它们的颜色如何变化？试用晶体场理论解释。

**解答**

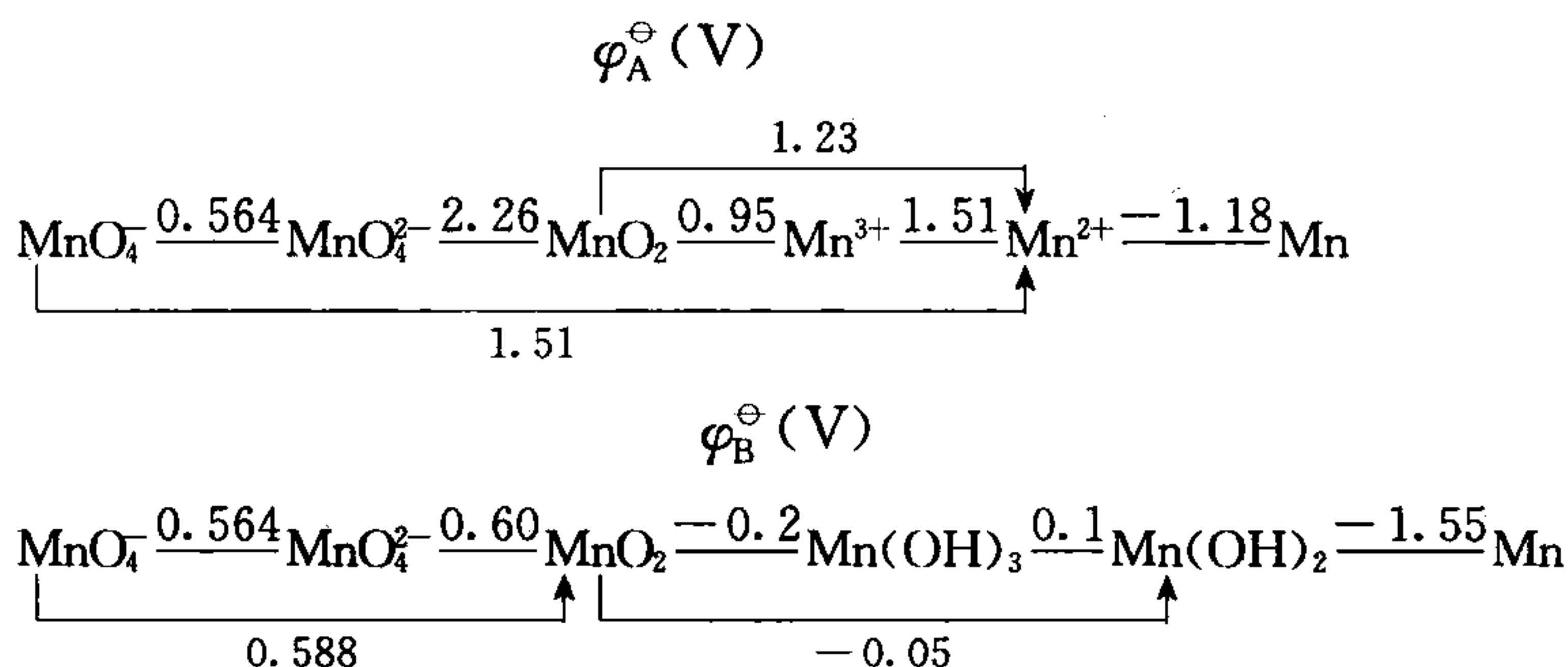


由于  $\text{NH}_3$  分子的场强约为  $\text{H}_2\text{O}$  分子的 1.25 倍，因此在  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  中的 d 轨道分裂能  $\Delta_0$  大于  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  中的 d 轨道分裂能。  $\text{Cr}^{3+}$  的 3 个 d 电子处于  $t_{2g}$  轨道， $\Delta_0$  越大，d 电子激发时需要吸收波长短而能量高的紫色波长部分，因此  $\text{Cr}^{3+}$  配离子内界中含  $\text{NH}_3$  越多，颜色越浅，即越接近黄色。反之，含  $\text{H}_2\text{O}$  越多，颜色越

深,即越接近紫色。

**【例 8】**利用锰的电势图,回答下列问题:

(1) 在酸性或碱性介质中,稳定的氧化态是哪些? (2) 在酸性或碱性介质中,哪些是氧化剂? 哪些容易发生歧化?



**解答** 从电势图可见:

(1) 在酸性介质中,  $\text{Mn}^{2+}$  是稳定的, 在碱性介质中,  $\text{MnO}_2$  是稳定的。

(2) 在酸性介质中,  $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{MnO}_4^{2-}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  均是氧化剂, 在碱性介质中,  $\text{MnO}_4^{2-}$ 、 $\text{MnO}_4^-$  是氧化剂。在酸性介质中,  $\text{MnO}_4^{2-}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  发生歧化反应。

**【例 9】**含有 CO 配体的钛的羰基配合物易形成还是难形成? 为什么?

**解答** 钛的羰基配合物难于形成。因为 CO 是一种弱的  $\sigma$  配键给予体, 所以过渡金属羰基配合物的稳定性是由过渡金属的 d 电子反馈到 CO 配体的空的  $\pi^*$  反键分子轨道决定的。而钛的 d 电子数少, 难以形成反馈  $\pi$  键, 所以钛的羰基配合物难以形成。

**【例 10】**现有一不锈钢样品, 含有 Fe、Ni、Cr 和 Mn 4 种金属, 试设计一种简单的定性分析方法。

**解答** 样品先用稀硫酸溶, 杂质用浓  $\text{HNO}_3$  溶, 得试液, 进行如下定性分析:

(1) 取试液加  $\text{AgNO}_3$  溶液, 用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化, 得紫色溶液, 证明含 Mn;

(2) 取试液加过量碱, 过滤, 滤液用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化, 得黄色, 证明含 Cr;

(3) 取试液加入 KSCN 试液, 呈血红色, 证明含 Fe;

(4) 取试液用氨水调至碱性, 再加  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 滴入丁二酮肟, 呈鲜红色沉淀, 证明含 Ni。

**【例 11】**第一过渡元素中, 哪些离子可能表现出强的姜-泰勒畸变?

**解答** 在正八面体场的配合物中, 中心离子的 5 个简并的 d 轨道分裂成:  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) 和  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ )。若发生姜-泰勒畸变(正八面体变成拉长或压缩的畸变八面体),  $t_{2g}$  与  $e_g$  进一步分裂, 由于  $e_g$  分裂能  $\delta_1$  大于  $t_{2g}$  的分裂能  $\delta_2$ , 所以强

姜-泰勒畸变总是指发生在  $e_g$  的分裂轨道上,所以下列情况都会发生强姜-泰勒畸变:

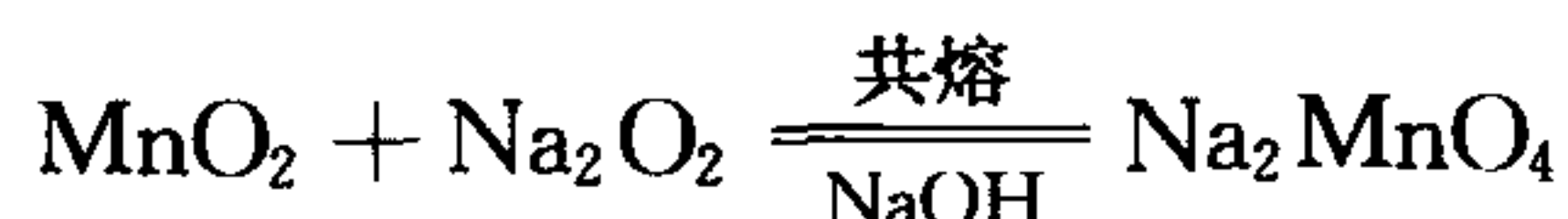
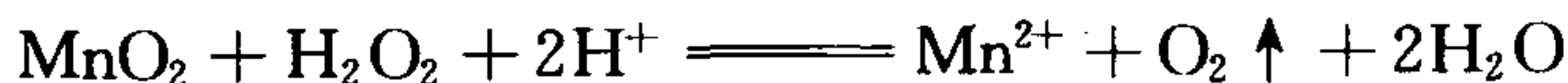
$\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ) 的八面体高自旋配合物

$\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$  ( $d^7$ ) 的八面体低自旋配合物

$\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ )

**【例 12】** 化合物 A 是不溶于水的暗绿色固体,但它能溶于硝酸生成浅粉色溶液 B。将 B 与浓  $\text{HNO}_3$  和  $\text{KClO}_3$  共煮沸,便可生成棕色沉淀 C。将沉淀 C 与  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  共熔,它就转化为绿色化合物 D。D 可溶于盐酸溶液中,生成紫色溶液 E 及少量沉淀 C。将 C 加入酸性的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中,便有气体 F 生成,同时生成溶液 B。在溶液 B 中加入少量的  $\text{NaOH}$  溶液,生成白色沉淀 G。G 迅速变成褐色沉淀 H。请确认每个字母所代表的物质及写出在酸性条件下 C 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应和在碱性条件下 C 与  $\text{Na}_2\text{O}_2$  反应的方程式。

**解答** (A)  $\text{MnO}$       (B)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$       (C)  $\text{MnO}_2$       (D)  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$   
 (E)  $\text{NaMnO}_4$       (F)  $\text{O}_2$       (G)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$       (H)  $\text{MnO}(\text{OH})_2$



**【例 13】** 对于主族元素,从上往下,“较低氧化态”越来越稳定,但过渡元素的情况正好相反,试解释之。

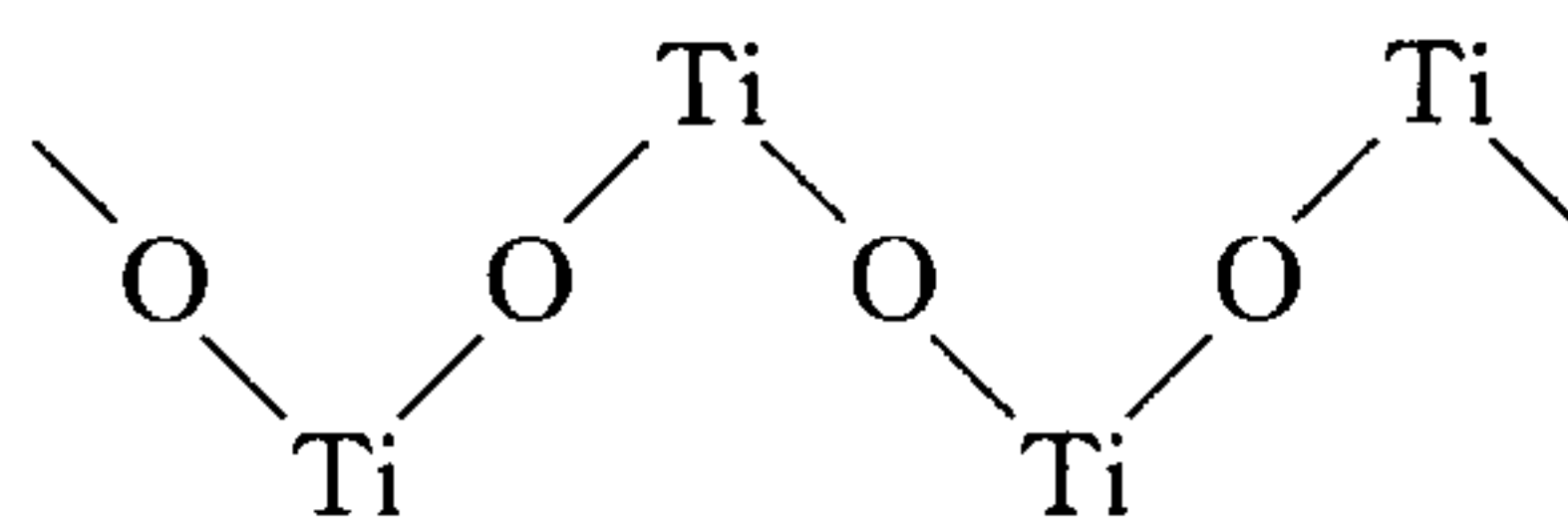
**解答** 同一主族中最重的主族元素的较低氧化态比较稳定,主要是因为同一主族中元素在较高氧化态下形成的共价键强度越往下越小,这可归因于价电子分散在很大体积中,使得原子轨道重叠程度减小以及成键原子的内层(非键)电子之间的排斥作用增加。

对于过渡元素,第二过渡系列比第一过渡系列容易达到高氧化态,第三过渡系列更容易达到高氧化态,其原因是第二和第三过渡系列分散的 4d 和 5d 轨道上的 d 电子受原子的核电荷的吸引力远不如第一过渡系列较紧缩的 3d 轨道上的 d 电子受原子的核电荷的吸引力那样大,另外,金属的升华能在同一副族中越往下越大,因此,为了能量的补偿,需要形成较强的和更多的键,因此第二、第三过渡系列元素的高氧化态稳定。

**【例 14】**  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结构有何特征?

**解答**  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中并不存在着简单的  $\text{TiO}^{2+}$  离子,而是一  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  的长链,可以用  $(\text{TiO})_n^{2n+}$  来表示





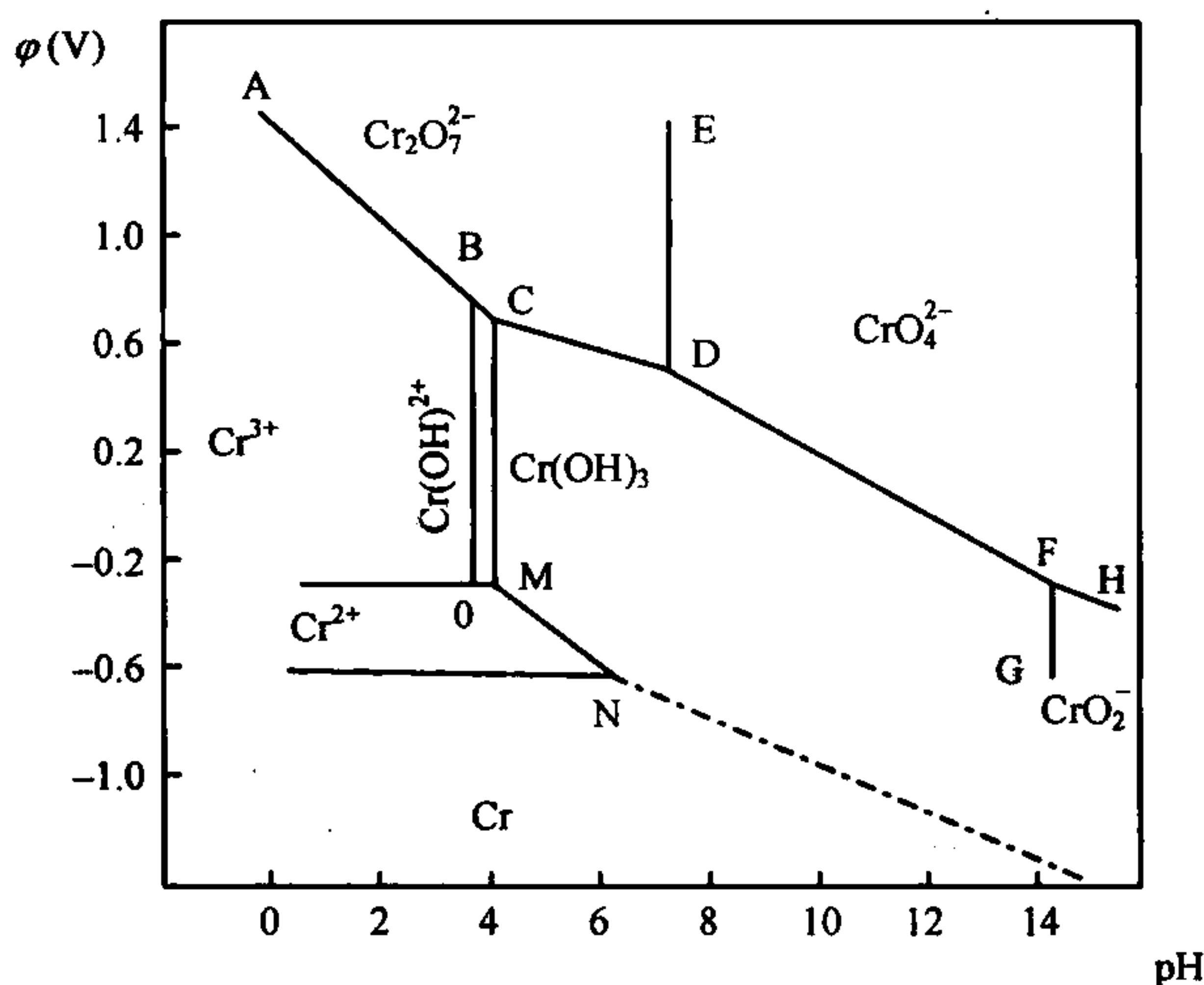
这些长链在晶体中彼此之间由  $\text{SO}_4^{2-}$  离子来联结, 每个  $\text{SO}_4^{2-}$  离子能与 3 个钛接触, 晶体中的水分子则结合在钛上。

【例 15】下图是铬体系的 pH-电势( $\varphi$ )图, 试用反应方程式表示:

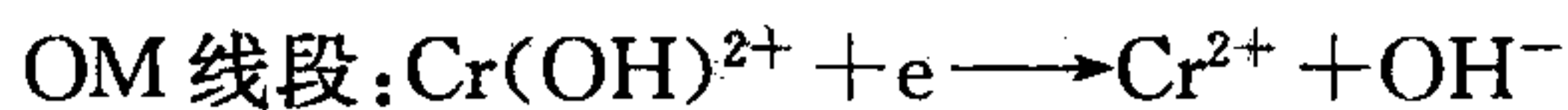
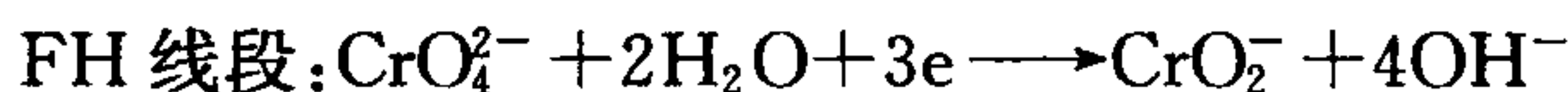
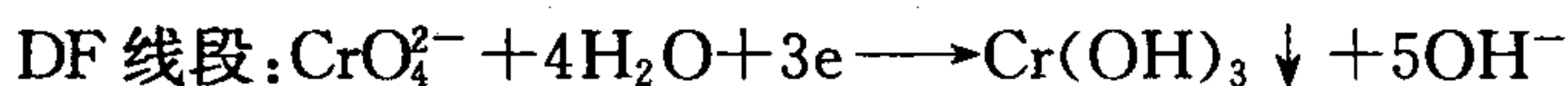
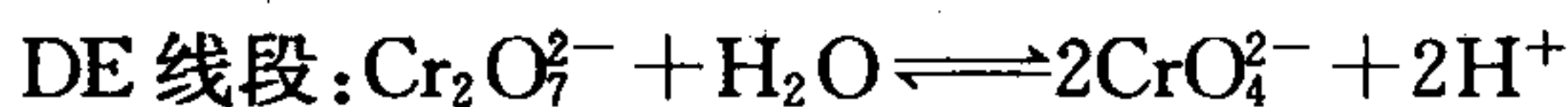
(1) 各线段的意义。

(2) 在  $\text{pH} < 0$ 、 $\text{pH} = 8$  和  $\text{pH} > 14$  时,  $\text{Br}_2$  能参与什么反应。(已知  $\varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus = 1.07 \text{ V}$ )

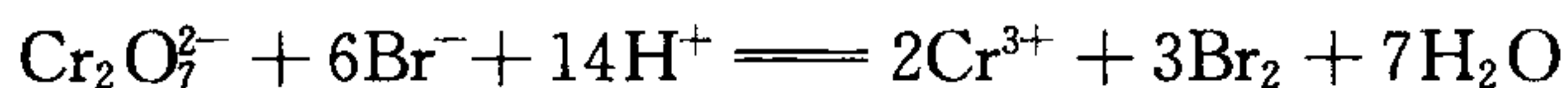
(3) 在  $\text{pH} < 1.3$  和  $\text{pH} > 1.3$  时,  $\text{I}_2$  和  $\text{IO}_3^-$  分别参与什么反应。(已知  $\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\ominus = 1.20 \text{ V}$ )



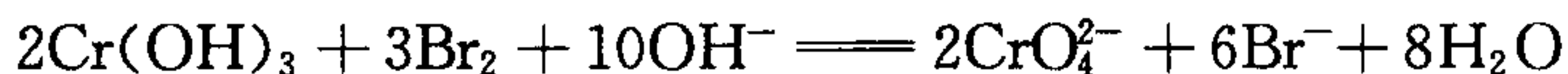
解答



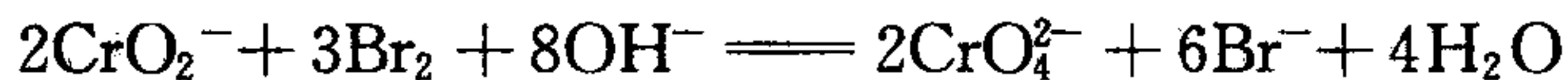
(2)  $\text{pH} < 0$  时,



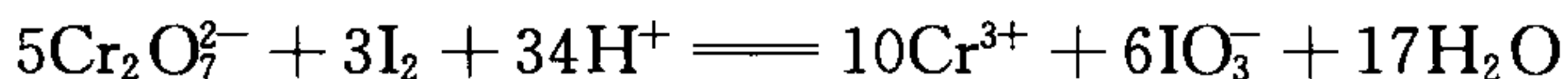
pH=8 时,



pH>14 时,



(3) pH<1.3 时,



pH>1.3 时,



**【例 16】** 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:

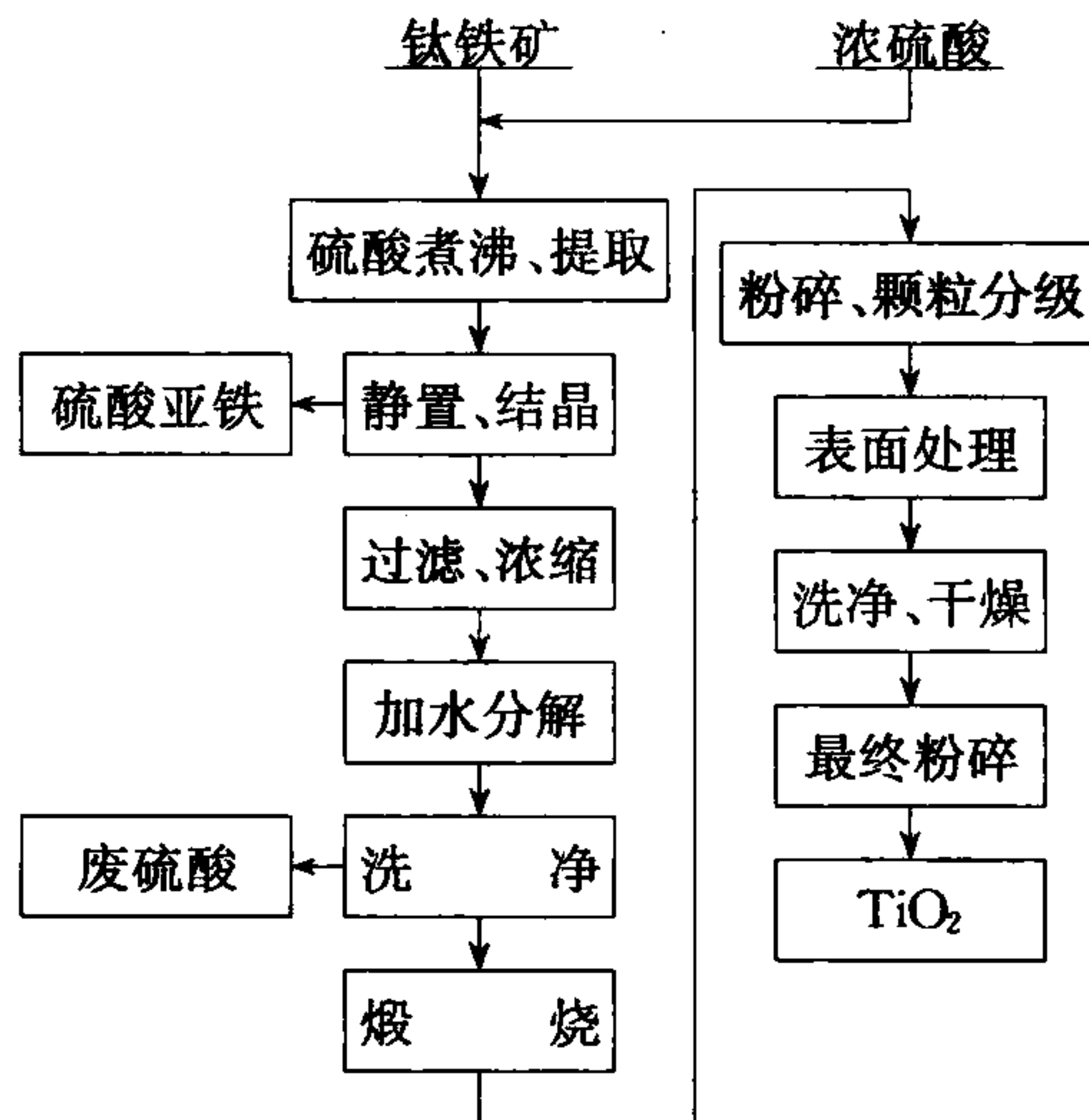
(1) 指出流程框图中何处发生了化学反应,写出相应的化学反应方程式。

(2) 该法生产中排放的废液对环境有哪些不利影响?

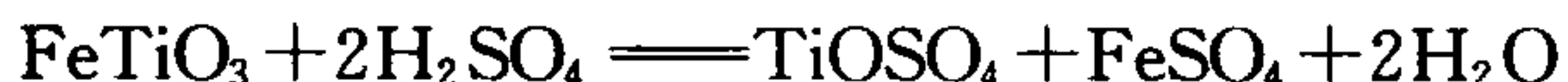
(3) 氯化法生产二氧化钛是以金红石为原料,氯气可以回收、循环使用。试写出有关的化学方程式。

(4) 请对比硫酸法和氯化法的优缺点。

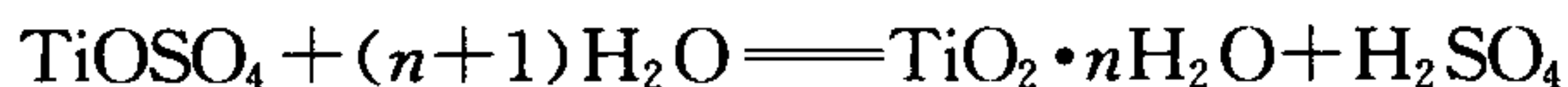
**解答** 硫酸法生产二氧化钛的简化流程框图如下:



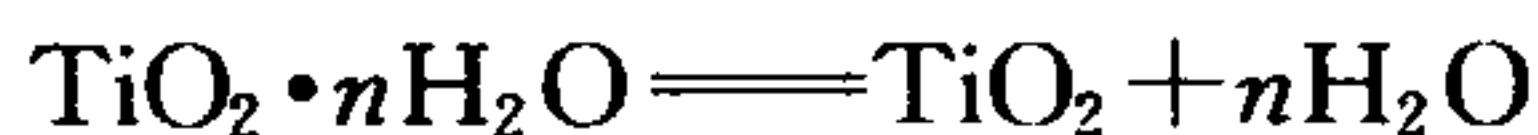
(1) 硫酸煮沸、分解:



加水分解:



煅烧:



(2) 废液呈强酸性, 会使排入废水水系的 pH 值明显降低; 废液中的硫酸亚铁能够在水系中被空气中的氧气氧化成硫酸铁, 水解后变成氢氧化铁, 大大降低水系中的溶存氧; 废液中肯定会有溶于硫酸溶液的重金属离子, 这些重金属离子对水生生物是有毒的。



(4)

硫酸法	氯化法
工艺简单, 技术要求低	工艺复杂, 设备、技术要求高
使用低品位的钛铁矿	使用高品位的金红石
只能间歇生产	可以连续生产
排出大量废料	只有很少废料
废硫酸难以再循环	氯气能够循环使用

## 习 题

### 一、选择题

- 以下列某一形式为主的水溶液体系中, pH 值最低的是( )。
 

(A)  $\text{VO}_2^+$       (B)  $\text{VO}_3^-$       (C)  $\text{VO}_4^{3-}$       (D)  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$
- 在  $\text{CrCl}_3$  和  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  混合起始液中加入过量的氢氧化钠溶液, 下列离子对浓度最大的是( )。
 

(A)  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$       (B)  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   
 (C)  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$       (D)  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$
- 钛与热浓盐酸反应, 产物之一为( )。
 

(A) Ti(I)      (B) Ti(II)      (C) Ti(III)      (D) Ti(IV)
- 为了分解高钨钢试样, 采用的较好溶剂为( )。
 

(A) 王水      (B)  $\text{HF} + \text{HNO}_3$       (C)  $\text{HNO}_3$       (D)  $\text{HClO}_4$
- 下列各金属元素中, 熔点最高的是( )。
 

(A) Re      (B) Au      (C) Mo      (D) W

6. 氯化铬酰( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ )外观似( )。
- (A) 明矾 (B) 绿矾 (C) 溴 (D) 铜氨溶液
7. 分离溶液中的  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  离子的方法可采用( )。
- (A) 加入过量的  $\text{NaOH}$  溶液 (B) 加入过量的氨水  
(C) 加入过量的  $\text{NaOH}$  溶液和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液  
(D) 加入过量的  $\text{NaOH}$  溶液并加热
8. 对于锰的各种氧化态的化合物,下列说法中错误的是( )。
- (A)  $\text{Mn}^{2+}$  在酸性溶液中是稳定的。  
(B)  $\text{Mn}^{3+}$  在酸性或碱性溶液中很不稳定  
(C)  $\text{MnO}_2$  在碱性溶液中是强氧化剂  
(D)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  在中性溶液中发生歧化
9. 下列化合物的颜色,由吸收可见光发生  $d-d$  跃迁所产生的是( )。
- (A)  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (B)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$   
(C)  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  (D)  $\text{FeTiO}_3$
10. 能用钨坩埚来熔化的金属是( )。
- (A)  $\text{Sr}$  (B)  $\text{Re}$  (C)  $\text{W}$  (D)  $\text{Pt}$
11. 要洗净长期盛放过高锰酸钾试液的试剂瓶,应选用( )。
- (A) 浓硫酸 (B) 硝酸 (C) 稀盐酸 (D) 浓盐酸
12. 锌与  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  的稀硫酸溶液作用,溶液的最终颜色是( )。
- (A) 紫色 (B) 蓝色 (C) 绿色 (D) 黄色
13. 在下列锰的化合物中,锰的氧化数最低的化合物是( )。
- (A)  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  (B)  $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$   
(C)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (D)  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$
14. 经分析某化合物的组成为:  $\text{Cr}$  21.37%,  $\text{NH}_3$  34.93%,  $\text{Cl}$  43.70%。称取该化合物 0.2434 g 以适量水溶解,然后加适量的  $\text{AgNO}_3$ ,得到白色沉淀,经干燥称重,此沉淀重 0.2866 g,试由上述数据判断此化合物为( )。
- (A)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (B)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$   
(C)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (D)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
15. 下列化合物的颜色是电荷跃迁引起的是( )。
- (A)  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  深紫色 (B)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)$  浅红色  
(C)  $\text{K}_2[\text{MnBr}_4]$  黄绿色 (D)  $\text{KMnO}_4$  紫红色
16. 下列反应中,哪一个反应会发生( )。

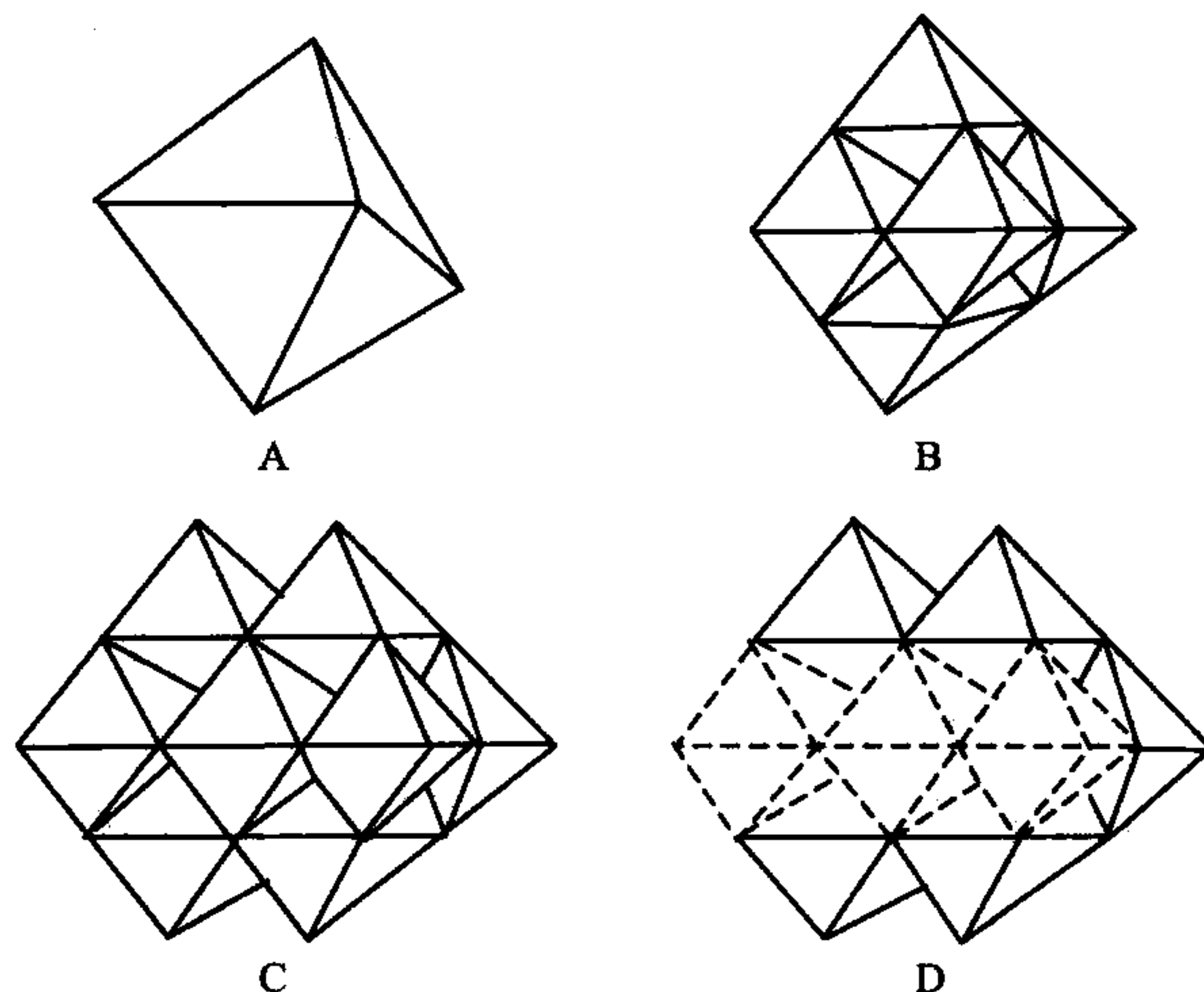


- (A)  $\text{CrCl}_3 + \text{CO} + \text{Na} \xrightarrow[\Delta]{\text{压力}} \text{Cr}(\text{CO})_6$
- (B)  $\text{Ni} + 4\text{CO} \longrightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$
- (C)  $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3 + 3\text{CO}$
- (D) 以上反应都会发生
17.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  中的 Cr 原子采取的杂化轨道类型为( )。
- (A)  $\text{sp}^3\text{d}^2$       (B)  $\text{d}^2\text{sp}^3$       (C)  $\text{sp}^3\text{df}$       (A)  $\text{sp}^3\text{f}^2$
18. 下列分子中,符合 EAN 规则的是( )。
- (A)  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$       (B)  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$
- (C)  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$       (D)  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$
19. 下列氧化剂中,哪一种氧化剂最有可能在酸性溶液中作指示剂( )。
- (A)  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$       (B)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- (C)  $\text{KMnO}_4$       (D)  $\text{I}_2$
20. 已知某黄色固体化合物,它不溶于热水,溶于热的稀盐酸,生成一橙红色溶液,当所得溶液冷却时,有一白色沉淀析出,加热该溶液后白色沉淀又消失,此黄色固体化合物是( )。
- (A)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$       (B)  $\text{CdS}$       (C)  $\text{AgBr}$       (D)  $\text{PbCrO}_4$
21. 下列硫化物中,能溶于醋酸的是( )。
- (A)  $\text{CuS}$       (B)  $\text{ZnS}$       (C)  $\text{MnS}$       (D)  $\text{HgS}$
22. 工业上多采用电解  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  的办法来制备高锰酸钾,电解池阳极上所发生的电极反应为( )。
- (A)  $\text{MnO}_4^{2-} - e \longrightarrow \text{MnO}_4^-$       (B)  $2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2$
- (C)  $4\text{OH}^- - 4e \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$       (D)  $\text{MnO}_4^- + e \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
23. 下列钒的各种氧化态物质中呈蓝色的物质是( )。
- (A)  $\text{VO}_2\text{Cl}$       (B)  $\text{VOCl}_2$       (C)  $\text{VCl}_3$       (D)  $\text{VCl}_2$
24. 下列硫化物中,只能用于干法制得的是( )。
- (A)  $\text{MnS}$       (B)  $\text{ZnS}$       (C)  $\text{CuS}$       (D)  $\text{Cr}_2\text{S}_3$
25. 下列盐的热分解方程式,错误的是( )。
- (A)  $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 + 2\text{VO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- (B)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- (C)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$
- (D)  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

## 二、填空题

1. 钒(V)的含氧酸根会随着溶液酸性的改变而出现变化。当溶液为强酸性时,以\_\_\_\_\_离子为主,当溶液为强碱性时,以\_\_\_\_\_离子为主。
2. 下列离子的颜色分别是:  $\text{VO}^{2+}$  \_\_\_\_\_,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  \_\_\_\_\_,  $\text{FeSCN}^{2+}$  \_\_\_\_\_,  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  \_\_\_\_\_。
3. 在用硫酸法生产钛白的过程中,  $\text{TiOSO}_4$  水解是关键环节。采取\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_等措施,可以促进水解。
4. 在酸化的钼酸铵溶液中,趁热加入磷酸氢二钠溶液,生成\_\_\_\_\_黄色晶状沉淀,其分子式为\_\_\_\_\_,该反应可用于鉴定\_\_\_\_\_离子。
5.  $\text{AgCl}$  的  $K_{\text{sp}}$  \_\_\_\_\_ ( $>$ ,  $<$ )  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的  $K_{\text{sp}}$ 。在  $\text{NaCl}$  和  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  相同浓度的混合液中,逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液时,先产生\_\_\_\_\_沉淀,后产生\_\_\_\_\_沉淀,这是因为\_\_\_\_\_。
6. 在酸性溶液中,能将  $\text{Mn}^{2+}$  离子氧化成  $\text{MnO}_4^-$  的氧化剂通常是(1)\_\_\_\_\_, (2)\_\_\_\_\_, (3)\_\_\_\_\_。
7. 多酸是指\_\_\_\_\_。命名:  $\text{MoO}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  \_\_\_\_\_,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$  \_\_\_\_\_。
8. 用通入  $\text{CO}_2$  到锰酸钾溶液的酸化法制备高锰酸钾,产率最高达\_\_\_\_\_,其原因为\_\_\_\_\_。
9. 在  $\text{MnCl}_2$  溶液中加入适量的硝酸,再加入  $\text{NaBiO}_3$ ,溶液中出现\_\_\_\_\_色,后又\_\_\_\_\_,其原因是\_\_\_\_\_。
10. 在  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  饱和溶液中缓慢加入浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  并加热到  $200^\circ\text{C}$  时,发现溶液呈蓝绿色,经检查反应开始时溶液中并无任何还原剂存在,其原因是\_\_\_\_\_。
11. 重铬酸钾的饱和溶液与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混合后,即得实验室里常用的\_\_\_\_\_,它的\_\_\_\_\_很强,在实验室中用于洗涤\_\_\_\_\_上附着的\_\_\_\_\_。
12. 在  $\text{Ti}(\text{IV})$  的溶液中加入\_\_\_\_\_,呈现特征的颜色。在强酸性溶液中显\_\_\_\_\_色,在稀酸或中性溶液中显\_\_\_\_\_色,  $\text{pH}$  小于 1 时,有色配离子是\_\_\_\_\_,  $\text{pH}$  在 1~3 之间时,它缩聚为\_\_\_\_\_。
13. 在酸性介质中,用锌还原  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  时,溶液颜色由\_\_\_\_\_色经\_\_\_\_\_色而变成\_\_\_\_\_色,放置后又变成\_\_\_\_\_色。在一般条件下,不容易看到有\_\_\_\_\_色的\_\_\_\_\_生成,当有\_\_\_\_\_离子存在时,会看到难溶的\_\_\_\_\_色的\_\_\_\_\_生成。
14. 金属钨仅溶于\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_的热混合液中,其反应方程式为\_\_\_\_\_,钨在浓磷酸中,由于生成了\_\_\_\_\_而溶解。

15. 重铬酸钠( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )俗称\_\_\_\_\_,其生产方法有2种:一种是\_\_\_\_\_,另一种是\_\_\_\_\_,生产重铬酸钠的主要原料是\_\_\_\_\_。
16. 钼(VI)和钨(VI)的氧化性远比铬(VI)的氧化性小,但在酸性溶液中,锌(Zn)与盐酸能把  $\text{MoO}_4^{2-}$  还原,溶液最初显\_\_\_\_\_色,接着变\_\_\_\_\_色,最后变\_\_\_\_\_色,这三种颜色分别表示为\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_。钼酸铵与盐酸条件下的Zn反应生成棕色物质的化学反应方程式为\_\_\_\_\_。
17. Cr(III)与  $\text{NH}_3$  形成的氨合物  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  在\_\_\_\_\_态时稳定,在\_\_\_\_\_中渐渐分解,反应方程式为\_\_\_\_\_,所以在\_\_\_\_\_中较易生成Cr(III)的氨合物。
18.  $\text{KMnO}_4$  粉末在低温下与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用,可生成\_\_\_\_\_液体,该物质的分子式为\_\_\_\_\_,它在  $0^\circ\text{C}$  以下才是稳定的,室温下立即爆炸分解为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。它仅能以稀溶液的形式存在,其原因是\_\_\_\_\_。
19. 所有 Mo 原子的配位数都是 6,形成  $[\text{MoO}_6]^{n-}$ ,呈八面体,称为小八面体(图 A)。钼有一种含氧酸根  $[\text{Mo}_x\text{O}_y]^{z-}$ ,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  $[\text{MoO}_6]^{n-}$ ,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 1 个“超八面体”(图 B);
  - 2 个“超八面体”共有 2 个“小八面体”,可构成 1 个“孪超八面体”(图 C);
  - 从 1 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:

- (1) 小八面体的化学式  $[\text{MoO}_6]^{n-}$  中的  $n =$  \_\_\_\_\_;

- (2) 超八面体的化学式是\_\_\_\_\_；  
 (3) 孪超八面体的化学式是\_\_\_\_\_；  
 (4) 缺角孪超八面体的化学式是\_\_\_\_\_。

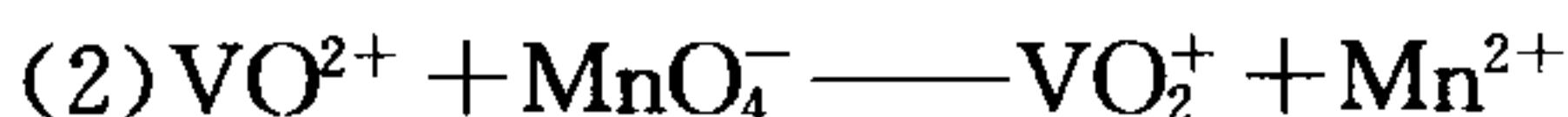
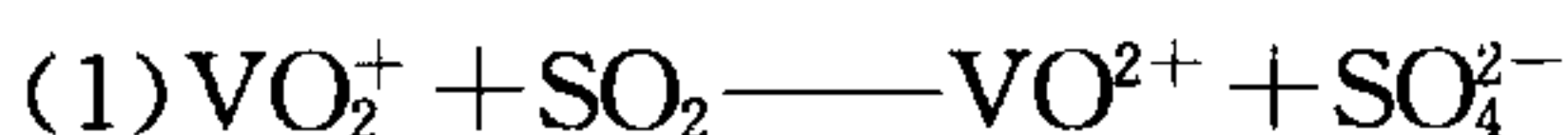
### 三、问题与计算

- 讨论从钛铁矿生产钛白过程中的下列问题：
  - 为什么酸解和浸取过程，溶液要保持足够的酸度？
  - 为什么不采用  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀法除去铁？
  - 若溶液中含  $\text{Fe} 55.84 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，计算开始析出  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，沉淀时溶液的 pH。  
 $(K_{\text{sp}}, \text{Fe}(\text{OH})_3 = 3.8 \times 10^{-38})$
- 用  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  处理含有  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的溶液，得到一种黄色沉淀，干燥后假定其组成为  $x[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4] \cdot y[\text{MoO}_3]$ 。称重后使之溶于氨水并稀释至  $500 \text{ cm}^3$ ，从中取出  $25 \text{ cm}^3$ ，稍加酸化后用锌汞齐还原，此时  $\text{Mo}(\text{VI})$  被还原到  $\text{Mo}(\text{III})$ 。加入过量的三价铁铝矾，使  $\text{Mo}(\text{III})$  又重新氧化为  $\text{Mo}(\text{VI})$ ，最后用  $0.125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{KMnO}_4$  溶液滴定  $\text{Fe}^{2+}$ ，所用的体积在数值上等于原黄色沉淀质量(以克计)的 15.39 倍，试求化学式中  $x$  与  $y$  的比值。
- 化合物 A 是具有腐蚀性的挥发性红色液体。称取 665 mg 化合物 A 使之溶于水中，溶液具有明显的酸性，此溶液约需 6 mmol 的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  才能中和，同时溶液中产生沉淀 B，过滤出沉淀，洗涤后用稀  $\text{HClO}_4$  处理，沉淀 B 转化为一橙红色溶液 C，与此同时又产生一白色新沉淀 D。加入过量的 KI 后，用  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  滴定所生成的  $\text{I}_3^-$  离子，耗去  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} 9.0 \text{ mmol}$ ，终点时生成一绿色溶液，经中和可产生翠绿色沉淀 E，过滤后使 E 溶于过量的  $\text{NaOH}$  溶液中，形成了溶液 F，再与  $\text{H}_2\text{O}_2$  共沸，变成黄色溶液 G，酸化后进一步变成橙红色溶液 H。向 H 中加入少许  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，有蓝色 I 生成，静置时 I 又变成 J 并放出气体 K。试确认各符号所代表的化合物，写出相应的化学(或离子)方程式。
- 称取 2.00 g 铬-钒钢样品，经酸溶后，所得  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{VO}^{2+}$  离子用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{AgNO}_3$  作催化剂)氧化，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  $12.00 \text{ cm}^3$ 。此  $\text{KMnO}_4$  溶液只氧化  $\text{VO}^{2+}$  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  $\text{VO}_3^-$  离子成为  $\text{VO}^{2+}$  离子，然后用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (不加  $\text{AgNO}_3$ ) 氧化过量  $\text{FeSO}_4$ 。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  $0.90 \text{ cm}^3$  溶液, 试计算钢样中铬和钒的百分含量。

5. 配平下列反应式(选择正确的介质)

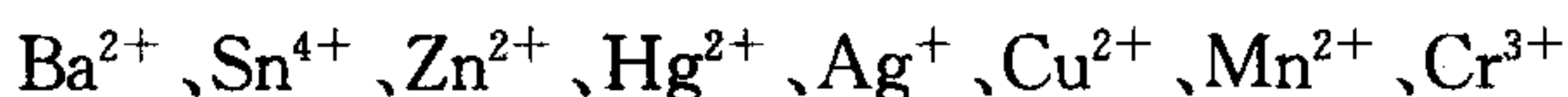


$25 \text{ cm}^3$  钒酸铵溶液酸化后加热至沸, 通入过量的  $\text{SO}_2$  进行反应, 过量的  $\text{SO}_2$  被煮沸赶出, 此溶液需要加入  $23.20 \text{ cm}^3$ , 浓度为  $2.96 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液使之氧化, 试计算钒酸铵溶液中  $\text{VO}_2^+$  的浓度。

再另做一次实验: 取同样浓度的钒酸铵溶液  $10 \text{ cm}^3$ , 使之还原到某一氧化态, 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  $\text{VO}_2^+$  被还原到什么样的氧化态?

6. 用一种最简单的方法除去铈粉中的少量锰粉杂质。

7. 选用适当的方法, 将下列混合离子予以一一分离出来:



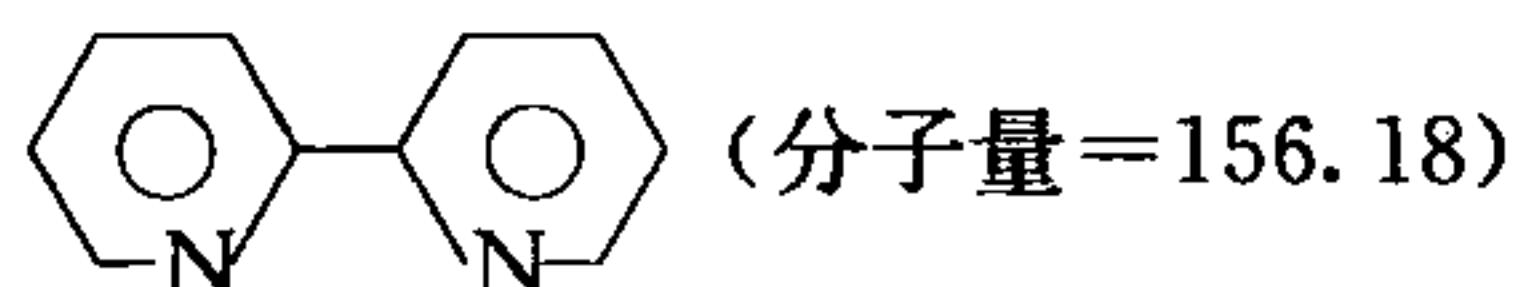
8. 尖晶石是一种金属氧化物  $\text{M}_3\text{O}_4$ , 它的氧离子接近于按 ccp 密堆积排列, 3 个金属离子占据 1 个四面体和 2 个八面体的位置, 于是分子式可以写成  $\text{A}[\text{BC}]\text{O}_4$ , 式中把处于八面体位置的那些离子放在括号内, 另外八面体的位置被 +3 价离子占据的尖晶石被称为常式尖晶石, 如果八面体的位置中有一个位置被 +2 价离子占据, 就称为反式尖晶石。

对于  $\text{Mn}_2\text{FeO}_4$ , 就金属离子及其氧化态(只需考虑 +2 和 +3 价态)的所有置换方式, 以  $\Delta_o$ (或  $Dq$ ) 为单位, (1) 计算每一种可能化学式的总晶体场稳定化能(CFSE)。假设  $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$ ,  $(\Delta_o)_{\text{Fe}} = (\Delta_o)_{\text{Mn}}$ , Fe 和 Mn 的氧化物都是高自旋态的。(2) 根据计算的 CFSE, 推导正确的结构, 此种结构是常式尖晶石还是反式尖晶石?

9. 如何由白钨矿( $\text{CaWO}_4$ )制备钨?

10. 在合成某些铬的配合物时进行以下反应:

(a) 新制备的  $\text{CrBr}_2$  + 溶于稀盐酸溶液中的 2,2'-联吡啶  $\longrightarrow$  黑色结晶沉淀 A。



(b)  $\text{A} + 5\% \text{HClO}_4 \xrightarrow{\text{在空气中摇动}}$  黄色晶状沉淀 B。

(c) 将 A 溶解在无空气的并含有过量  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  的蒸馏水中, 在惰性气氛中与 Mg 粉反应, 生成深蓝色化合物 C。

化学分析和磁性测量的结果如下：

	重量百分比(w%)					$\mu(\mu_B)$
	N	Br	Cl	Cr	ClO <sub>4</sub>	
A	11.0	21.0		6.9		3.27
B	10.26		13.01	6.4		3.76
C	13.56			8.39	16.6	2.05

(1) 提出化合物 A、B 和 C 的结构式并解释磁性数据。

(2) 当用  $0.05000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的碘溶液滴定  $0.1906 \text{ g}$  的 C 时，滴定用去溶液  $6.1 \text{ cm}^3$ ，写出该反应的方程式。

(3) 扼要说明进行(a)、(b)和(c)所需反应条件的原因。

11. 如何合成 12-磷钼酸铵晶体？在 12-磷钼酸铵阴离子中磷、钼原子的配位数各是多少？磷、钼的氧化数和原子数之比分别是多少？

## 习题参考答案

一、1. (A)； 2. (D)； 3. (C)； 4. (B)； 5. (D)； 6. (C)； 7. (D)； 8. (C)； 9. (C)；  
10. (A)； 11. (D)； 12. (A)； 13. (B)； 14. (B)； 15. (D)； 16. (D)； 17. (B)； 18. (A)；  
19. (C)； 20. (D)； 21. (C)； 22. (A)； 23. (B)； 24. (D)； 25. (A)。

二、1.  $\text{VO}_2^+$ ，  $\text{VO}_4^{3-}$ 。

2. 蓝色， 亮绿色， 血红色， 紫色。

3. 加水稀释、 加碱、 加热。

4. 12-钼磷酸铵，  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，  $\text{MoO}_4^{2-}$ 。

5.  $>$ ，  $\text{AgCl}$ ，  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ，  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度大于  $\text{AgCl}$  的溶解度。

6. (1)  $\text{PbO}_2$ 、 (2)  $\text{NaBiO}_3$ 、 (3)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

7. 多核配离子组成的含氧酸。 正钼酸根离子， 仲钼酸根离子， 偏钨酸根离子。

8.  $\frac{2}{3}$ ，  $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ 。

9. 紫红、 消失，  $\text{NaBiO}_3$  先与  $\text{Mn}^{2+}$  离子反应生成  $\text{MnO}_4^-$  离子，使得溶液呈紫红色，但生成的  $\text{MnO}_4^-$  又被溶液中的  $\text{Cl}^-$  离子还原，所以紫红色会立即褪去。

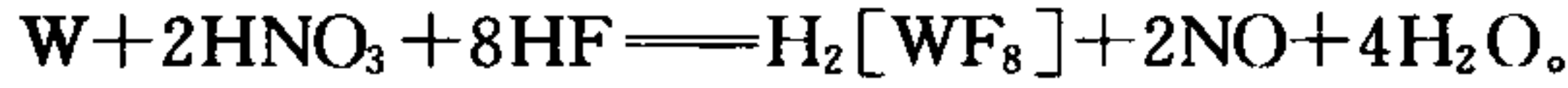
10.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \longrightarrow 2\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

而  $\text{CrO}_3$  在  $200^\circ\text{C}$  时发生分解：

$4\text{CrO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$

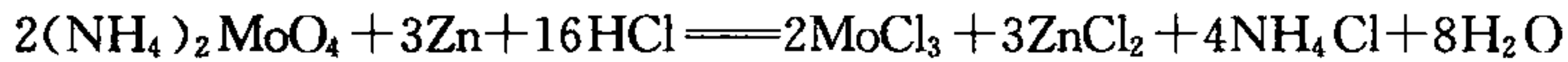
生成的  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液呈蓝绿色。

11. 铬酸洗液, 氧化性, 玻璃器皿、油污。  
 12. 过氧化氢, 红, 橙黄, 单核离子 $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , 含 $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2+}$ 单元的双核配离子。  
 13. 橙、绿、蓝, 绿。蓝、 $\text{Cr}^{2+}$ , 醋酸根离子( $\text{Ac}^-$ ), 粉红色、 $\text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。  
 14.  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ ,

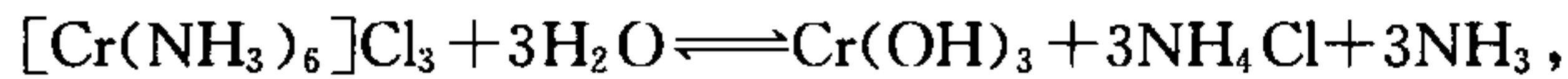


12-钨磷酸  $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 。

15. 红矾钠, 硫酸法, 碳化法, 铬铁矿。  
 16. 蓝, 绿, 棕,  $\text{MO}_2^{2+}$  和  $\text{MO}_2^+$  混合物、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoCl}_3$ 。



17. 固, 水溶液,



非水溶剂。

18. 棕色油状,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 。浓缩到 20% 以上时就分解为  $\text{MnO}_2$  和  $\text{O}_2$ 。  
 19. (1)  $n=6$ ; (2)  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ; (3)  $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{28}]^{4+}$ ; (4)  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 。

三、1. (3)  $\text{pH}=1.53$ 。

2. 2 : 25。

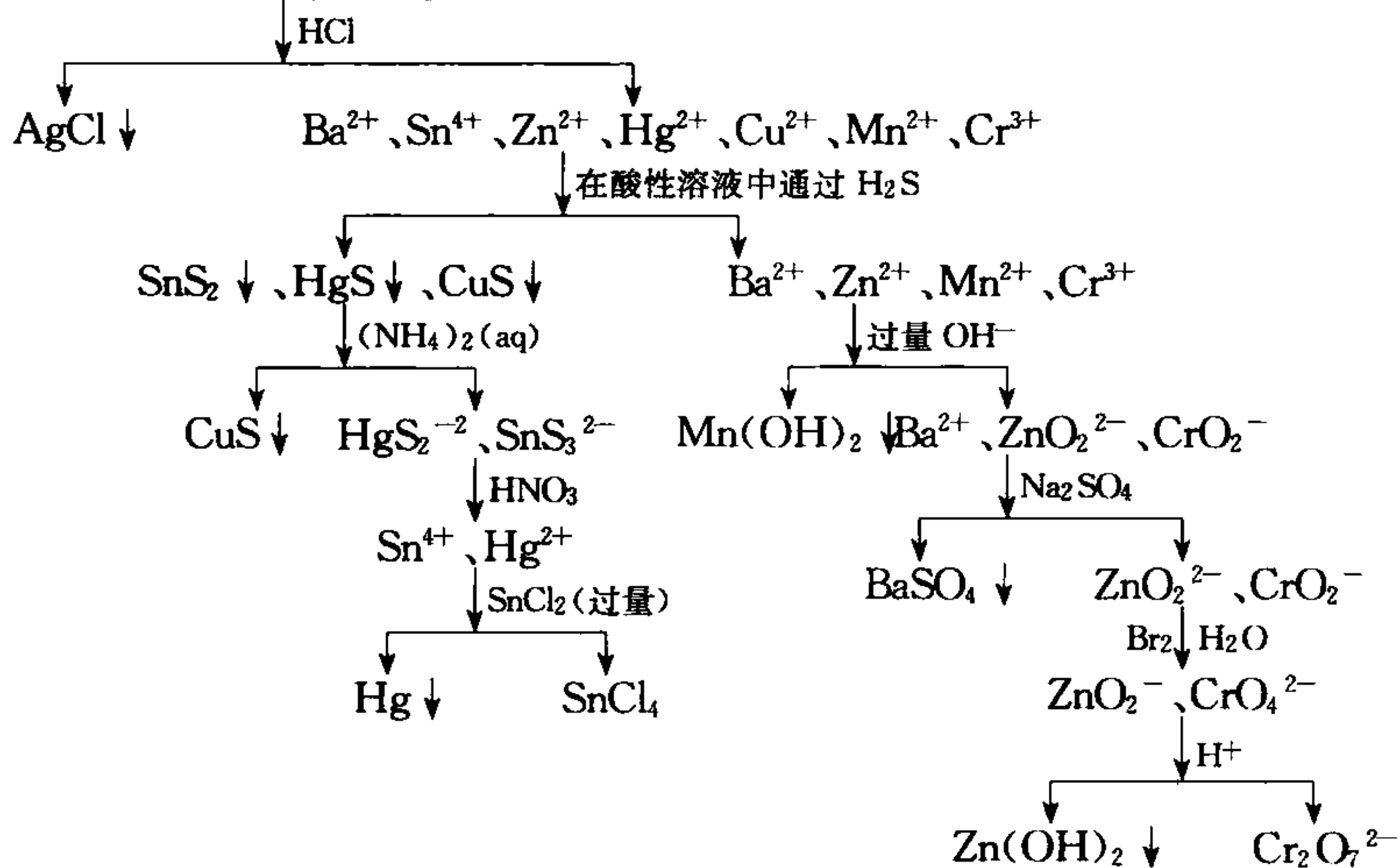
3. A.  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ; B.  $\text{BaCrO}_4$ ; C.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ; D.  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ; E.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; F.  $\text{NaCrO}_2$ ;  
 G.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ; H.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; I.  $\text{CrO}_5$ ; J.  $\text{Cr}^{3+}$ ; K.  $\text{O}_2$ 。

4. 1.02%Cr; 0.26%V。

5.  $[\text{VO}_2^+] = 86.9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ; +2。

6. 加入稀盐酸;

7.  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$



8.  $\text{Fe}^{2+} [\text{Mn}^{3+} \text{Mn}^{3+}] \text{O}_4$ ; 常式尖晶石。

10. (1) A.  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3] \text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $(t_{2g})^4$

B.  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3] (\text{ClO}_4)_3$   $(t_{2g})^3$

C.  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3] \text{ClO}_4$   $(t_{2g})^5$

(2)  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3]^+ + \text{I}_2 \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{dipy})_3]^{3+} + 2\text{I}^-$ ;

(3) (a)  $\text{CrBr}_2$  必须是新制备的, 因为在水溶液中  $\text{Cr}^{2+}$  很容易被空气氧化到  $\text{Cr}^{3+}$ ;

(b) 高氯酸根大阴离子可以取代 A 化合物中外界  $\text{Br}^-$  离子, 因为大阳离子与大阴离子结合稳定, 在空气中摇动导致空气中氧气充分氧化  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3] (\text{ClO}_4)_2$  成为  $[\text{Cr}(\text{dipy})_3] (\text{ClO}_4)_3$ 。前者是高自旋配合物, 后者是低自旋配合物, 后者比前者稳定;

(c) 只有在无氧条件下, 镁粉才能把  $\text{Cr}^{2+}$  还原到  $\text{Cr}^+$ , 在  $\text{ClO}_4^-$  的作用下, 形成  $\text{Cr}^+$  的高氯酸盐配合物而结晶出来。因为大的阴、阳离子形成的盐溶解度小。

11. 将硝酸酸化的  $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$  溶液加热至  $50^\circ\text{C}$ , 加入  $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$  溶液可生成 12-钼磷酸铵的黄色晶状沉淀。

磷的配位数为 4, 氧化态为 +5。

钼的配位数为 6, 氧化态为 +6。

磷、钼原子数之比为 1 : 12。



## 第 13 章 过渡元素( II )

本章为周期系第Ⅷ族元素,它们是周期系中特殊的一族。它包括第四、五、六周期的 9 种元素:铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)。在这 9 种元素中,虽然也存在通常的垂直相似性,但它们的水平相似性更为突出。又由于镧系收缩的缘故,钌、铑、钯与锇、铱、铂相似,而与铁、钴、镍差别较显著。通常又把这 9 种元素分成铁系元素和铂系元素。铂系元素又被称为稀有元素,或者铂系元素与金、银一起,被称为贵金属。

### 13.1 铁系元素

铁系元素的价电子构型为  $3d^n 4s^2$  ( $n=6, 7, 8$ ),  $4s$  原子轨道上都是两个电子,它们的原子半径又十分相近,所以它们的化学性质相似。

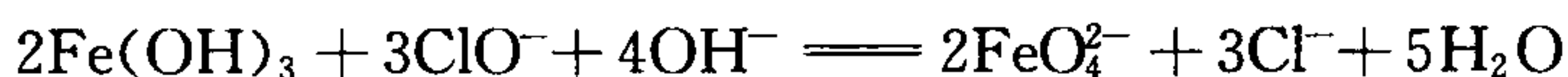
铁系元素单质的熔点都很高,它们都具有铁磁性。纯铁、铁硅合金、铁镍合金、铁钴镍合金等都是磁性材料。它们都是中等活泼的金属,从铁到镍,金属活泼性减小,所以仅浓硝酸可将镍溶解,一般说来,碱对钴、镍不起作用,但铁能被碱侵蚀。

铁、钴、镍的重要化合物有氧化物、氢氧化物、盐类和配合物等。铁的化合物以 +2 和 +3 氧化态为主,钴和镍的化合物以 +2 氧化态为主,钴的配合物以 +3 氧化态为主。铁系元素的氧化物和氢氧化物分别为:

FeO(黑色)	Fe(OH) <sub>2</sub> (白色胶状)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (砖红)	Fe(OH) <sub>3</sub> (红棕色)
CoO(灰绿色)	Co(OH) <sub>2</sub> (粉红色)	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (黑色)	Co(OH) <sub>3</sub> (棕色)
NiO(暗绿色)	Ni(OH) <sub>2</sub> (苹果绿)	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (黑色)	Ni(OH) <sub>3</sub> (黑色)

Fe(OH)<sub>2</sub> 有微弱两性,在强碱中可以形成  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$ , Co(OH)<sub>2</sub> 也有两性,在浓碱中得深蓝色溶液,其中含  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$  离子,Fe(OH)<sub>2</sub> 和 Co(OH)<sub>2</sub> 都能被空气氧化。Ni(OH)<sub>2</sub> 呈碱性,在空气中不被氧化,只有使用强氧化剂 NaClO 等,才能使之变为黑色的水合 Ni(III) 氧化物。Fe(OH)<sub>3</sub> 有微弱的两性,新沉淀出来的 Fe(OH)<sub>3</sub> 能溶于浓的强碱溶液中,形成  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$  离子。铁系元素的氢氧化物,实际上是水合氧化物  $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O 和 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O 溶于盐酸,转变成 Co<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 离子并放出 Cl<sub>2</sub>,这说明 Co(III) 和 Ni(III) 的氧化性极强,它们在酸

性溶液中不能存在,因为它们能把水氧化成  $O_2$ 。在强碱性介质中,  $Fe(III)$  也可以作为还原剂,被强氧化剂氧化成高铁(VI)酸盐。例如

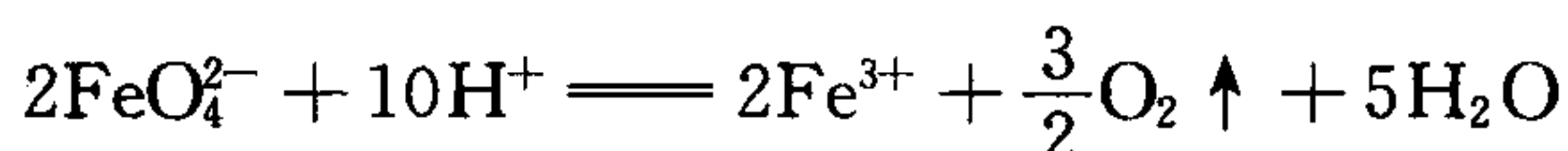


铁系元素的强酸盐都易溶于水并水解,水溶液显弱酸性,其弱酸盐都难溶于水。如向铁系元素的+2氧化态盐溶液中分别加入  $(NH_4)_2S$  溶液,则有黑色的  $MS$  沉淀生成。 $CoS$  和  $NiS$  沉淀一经放置或加热,很快变为另一种难溶于盐酸的变体,若要使它们溶解,可用氧化性的酸,如

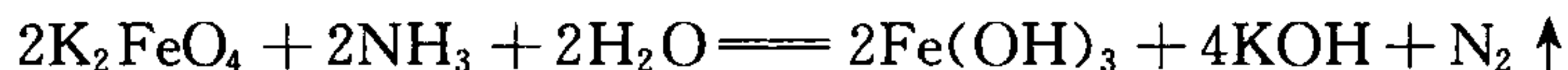


无水  $FeCl_3$  熔沸点较低,易溶于有机溶剂,为共价化合物。在固态时,它是六方晶格结构,由  $FeCl_6$  八面体共用所有的氯原子组成的,在非极性溶剂(如  $CS_2$ )中或者在蒸气状态下,它以双聚分子  $[Fe_2Cl_6]$  存在,配位数为 4。

高铁酸盐的颜色与高锰酸钾相同。在碱性介质中  $FeO_4^{2-}$  较稳定,但在中性或酸性介质中它会分解成  $Fe(III)$  化合物并放出氧气



在酸性介质中  $FeO_4^{2-}$  是强氧化剂,电极电位介于  $MnO_4^-$  与  $O_3$  之间。在通常情况下,高铁酸盐可将氨氧化成氮气



铁系元素都是很好的配合物的形成体,可以形成多种配合物。

**氨合物** 铁(II)氨合物  $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$  只在固态时稳定,在水溶液中易水解。铁(III)氨合物更不稳定,在水中完全被分解。在催化剂存在下,过量的氨与  $Co^{2+}$  作用可生成土黄色的  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ,此氨合物在空气中缓慢地氧化成更稳定的红褐色的  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 。在过量氨溶液中镍(II)生成蓝紫色的  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 。

**氰合物** 铁的六氰合铁酸根  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  和  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  都很稳定,并且较易制备,黄血盐由下面反应制备



黄血盐被氯气氧化,制得深红色的赤血盐



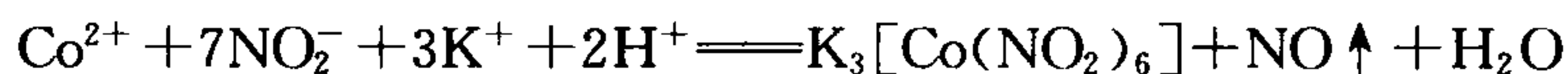
这两种盐分别与  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  离子反应,生成普鲁氏蓝和滕氏蓝沉淀。近年来,经 X 射线和穆斯堡尔谱的研究,证实它们是一种化合物  $[KFe^{II}(CN)_6Fe^{III}]_x$ 。 $Co(II)$  的氰的配合物一般不易形成八面体配合物,而以形成双核配合物更为典型,例如

$K_6[Co_2(CN)_{10}]$ 。它的稳定性很差,很容易被空气氧化,甚至在稍稍加热时被  $H^+$  离子所氧化,变成浅黄色的  $K_3[Co(CN)_6]$ 。KCN 与  $Ni(II)$  作用可形成黄色的  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ,它是平面四方构型,是最稳定的。

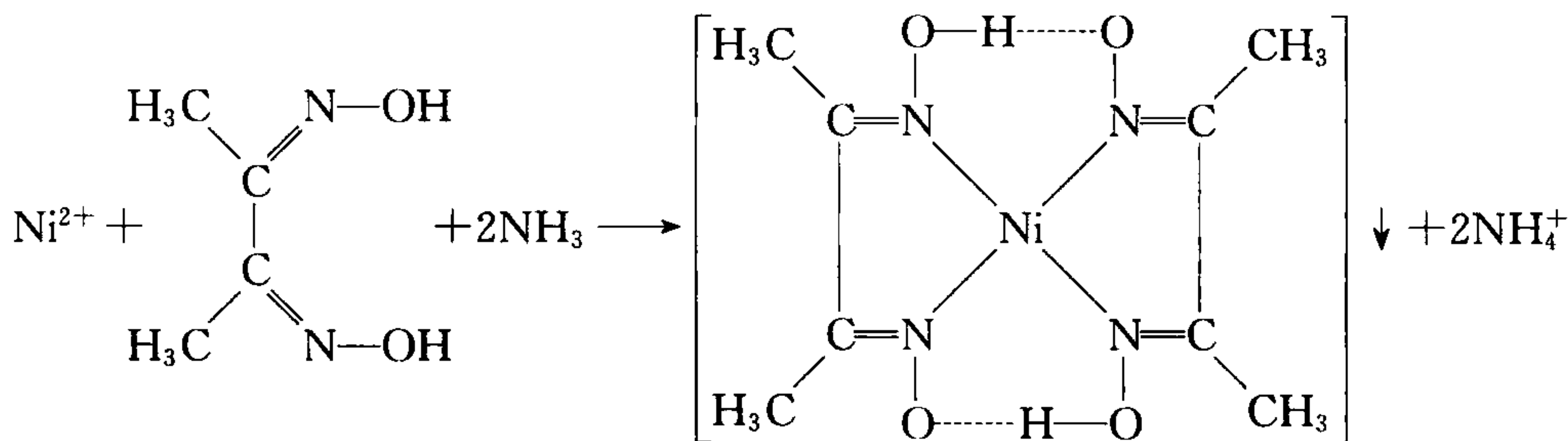
**硫氰酸盐** 铁(II)的硫氰酸盐  $M_2^+ [Fe(SCN)_4]$  不稳定,与复盐相似。铁(III)与 KSCN 作用可生成一系列相互平衡的配合物  $[Fe(SCN)_x]^{3-x}$  ( $x=1,2,3\cdots 6$ ),  $x$  随溶液中的  $SCN^-$  离子的浓度和溶液的酸度而定。溶液为血红色,是鉴定  $Fe^{3+}$  离子的灵敏反应之一。 $Co(II)$  与  $NH_4SCN$  作用,生成  $[Co(SCN)_4]^{2-}$  正四面体构型的配离子,在许多有机溶剂中形成蓝色溶液,但在稀水溶液中分解而呈粉红色。该反应用于鉴定  $Co^{2+}$  离子。 $Ni(II)$  与该配体作用,生成八面体的  $[Ni(NCS)_6]^{4-}$  配离子。

铁系元素还能形成羰基配合物和不饱和烃配合物。

$Co^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  的鉴定常用形成配合物(或螯合物)的特征反应来进行。例如向  $Co^{2+}$  离子的溶液中加入过量的亚硝酸钾,并以少量醋酸酸化,加热后有黄色的六硝基合钴(III)酸钾  $K_3[Co(NO_2)_6]$  析出



此反应也常用来鉴定  $K^+$  离子的存在。 $Ni^{2+}$  离子与丁二酮肟在稀氨水中生成鲜红色的二丁二酮肟合镍(II)



这一反应可用于鉴定  $Ni^{2+}$  离子。

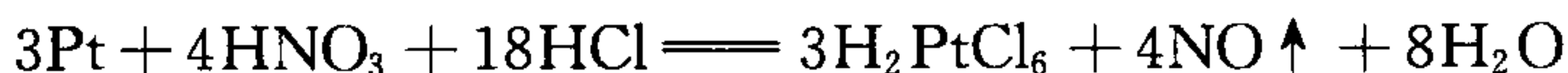
## 13.2 铂系元素

铂系元素按其金属单质的密度,可以分为两组:钌、铑、钯的密度约为  $12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,称为轻铂金属;铱、铱、铂的密度约为  $22\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,称为重铂金属。

铂系元素几乎完全以单质状态存在,高度分散于各种矿石中并共生在一起。铂系元素单质的熔沸点都很高,化学稳定性特别好,在常温下只有粉状的铱会慢慢被氧化,形成挥发性的、有特殊气味的  $OsO_4$ 。Pt 和 Pd 受熔融的 NaOH 和  $Na_2O_2$

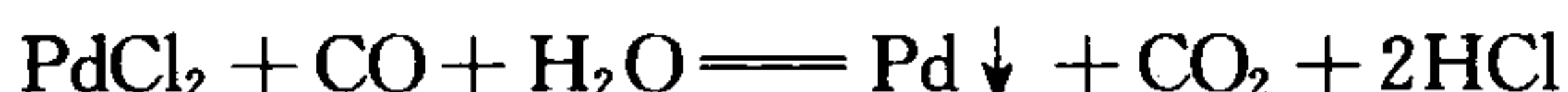


的腐蚀,不溶于一般的强酸和氢氟酸,但可溶于王水



Pd 还可溶于浓  $\text{HNO}_3$ 。所有铂系金属的催化活性都很高,大多数铂系金属能吸收气体,特别是氢气。

铂系元素的简单化合物主要有氧化物,卤化物和硫化物。只有  $\text{OsO}_4$  和  $\text{RuO}_4$  两种最高氧化态的氧化物。卤化物中以氟化物的氧化态为最高,可达+6,如  $\text{OsF}_6$ 、 $\text{IrF}_6$ 。氯化物中最高氧化态可达+4,如  $\text{OsCl}_4$ ,  $\text{PtCl}_4$ 。二氯化钯水溶液遇 CO 会发生如下反应

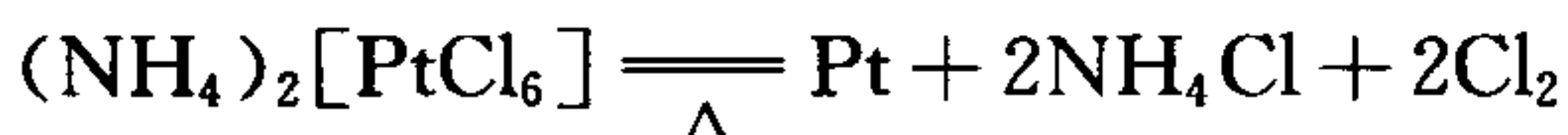


析出的金属钯尽管量很少,但是很容易从它显示的黑色(金属钯的粒径非常小所致)分辨出来,因此可利用此反应鉴定 CO 的存在。

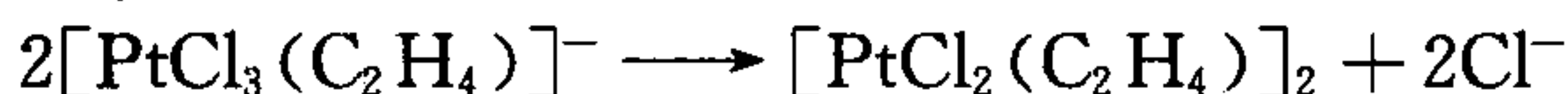
铂系金属的配合物中,最重要的是铂(IV)的氯铂酸及其盐。用王水溶解铂,即生成氯铂酸  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ 。碱金属氯铂酸盐中,橙红色钠盐晶体易溶于水和酒精,而其他黄色的碱金属盐(包括铵盐)都难溶于水。在分析上,利用这一性质,可以检验  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  等离子。氯铂酸盐有氧化性,可以与草酸、二氧化硫等还原剂反应



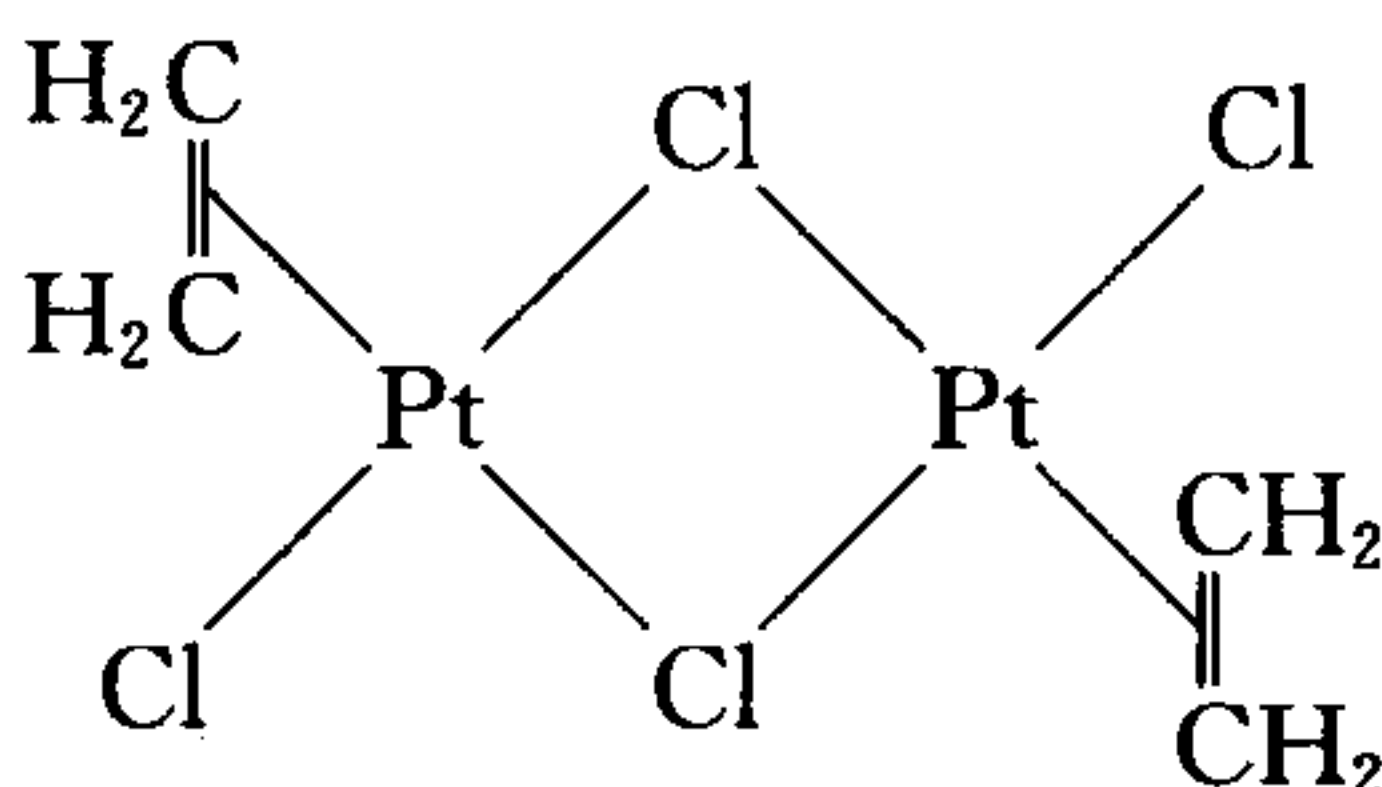
其铵盐受热分解,得到海绵状铂



铂的不饱和烃配合物可以通过乙烯和  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  的稀盐酸溶液发生反应来制备  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (此盐称为蔡斯盐,是第一个  $\pi$  配合物)。经 X 射线分析,配离子  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  是平面四方型。 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  可聚合成中性分子



其结构式如下



近年来发现了  $\text{N}_2$  作为配体的氮分子配合物,称为双氮配合物。如  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$  等。



## 例 题

**【例 1】**为什么铁系元素的最高氧化态都没有达到各自的 3d 和 4s 电子的总和? 它们的最高氧化态各是多少?

**解答** 这主要是由于随着原子序数的增加, 原子的有效核电荷增加, 增强了对 3d 电子的束缚作用, 所以铁系元素的最高氧化态都没有达到各自的 3d 和 4s 电子的总和。已知铁系元素的最高氧化态分别为: 铁、+6, 钴、+5, 镍、+4。

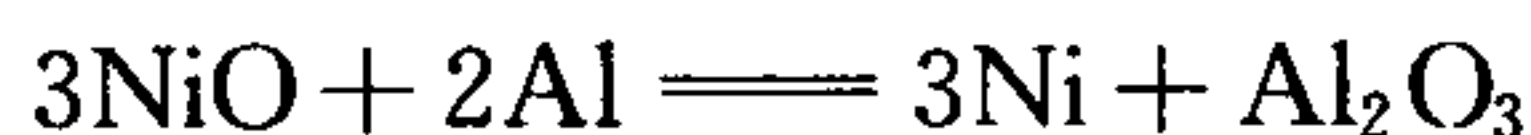
**【例 2】**试设计一个课堂演示实验, 比较  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子和  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子的不稳定性。

**解答** 可以向含有配离子的溶液中加入酸, 观察溶液颜色变化的速度。

$\text{Cu}^{2+}$  的配合物交换配位体速度很快, 加入酸后  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子迅速转变为  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  离子, 颜色立即由深蓝色变为浅蓝, 而  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子中的配位体交换速度很慢, 比较稳定, 溶液颜色变化非常缓慢。

**【例 3】**写出由 NiS 制备  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  的化学反应方程式。

**解答**



**【例 4】**银白色金属 M, 在较高温度和压力下, 同一氧化碳作用, 生成淡黄色液体 A, A 在高温下分解为 M 和一氧化碳。M 的一种红色化合物晶体 B 具有顺磁性, 实验测得其磁矩为 2.3 玻尔磁子, B 在中性溶液中微弱水解, 在碱性溶液中 B 能把 Cr(III) 氧化为  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 而本身被还原成溶液 C。溶液 C 在弱酸性介质中与  $\text{Cu}^{2+}$  作用生成红褐色沉淀。因而常作为  $\text{Cu}^{2+}$  的鉴定试剂。溶液 C 可被氯气氧化成 B。固体 C 在高温下可分解, 其分解产物为碳化物 D, 剧毒的钾盐 E 和化学惰性气体 F。碳化物 D 经硝酸处理可得  $\text{M}^{3+}$  离子,  $\text{M}^{3+}$  离子碱化后与  $\text{NaClO}$  溶液反应可得紫红色溶液 G, G 溶液酸化后立即变成  $\text{M}^{3+}$  并放出气体 H。

试写出 M、A~H 所表示的物质的化学式并写出下面变化的离子方程式:

(1) B 在碱性条件下, 氧化 Cr(III)

(2)  $\text{M}^{3+}$  碱化后, 与  $\text{NaClO}$  溶液反应

(3) G 溶液酸化的反应, 指出反应中的氧化剂和还原剂

**解答**

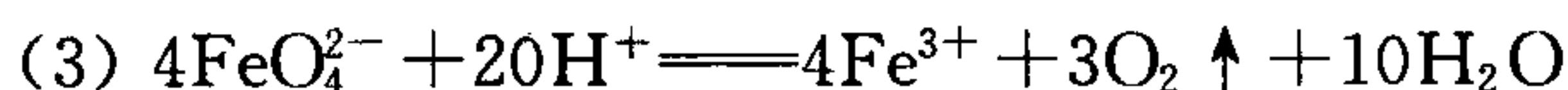
M: Fe

A:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

B:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

C:  $K_4[Fe(CN)_6]$  D:  $FeC_2$  E: KCN

F:  $N_2$  G:  $FeO_4^{2-}$  (或者  $Na_2FeO_4$ ) H:  $O_2$



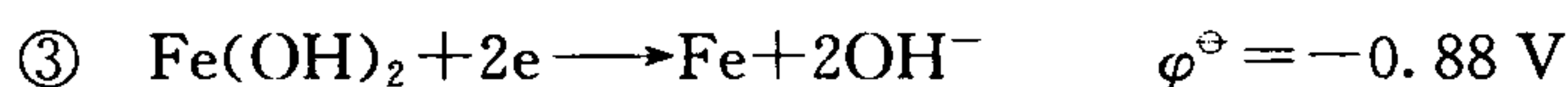
$FeO_4^{2-}$  是氧化剂,  $H_2O$  是还原剂。

**【例 5】**在用  $NH_4SCN$  试剂鉴定  $Co^{2+}$  时,为什么要用浓  $NH_4SCN$  溶液,并加丙酮萃取? 溶液中存在何种常见离子时,会干扰此鉴定? 如何消除此种干扰?

**解答**  $Co^{2+}$  离子与  $NH_4SCN$  相互作用,生成蓝色的  $[Co(NCS)_4]^{2-}$  正四面体构型的配离子,用于定性鉴定  $Co^{2+}$  离子。由于  $[Co(NCS)_4]^{2-}$  在水中不太稳定,用水稀释时变成粉红色的  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  离子,所以用此反应鉴别  $Co^{2+}$  时,常用浓  $NH_4SCN$  溶液,并加丙酮萃取,以抑制  $[Co(NCS)_4]^{2-}$  的离解。

若溶液中有  $Fe^{3+}$  离子存在,会对此反应发生干扰。通常加入  $F^-$  离子,使  $F^-$  与  $Fe^{3+}$  形成更稳定的  $[FeF_6]^{3-}$  无色配离子,以消除干扰。

**【例 6】**什么是  $\varphi - pH$  图? 根据下面给出的一些电对的电势和  $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$  的溶度积数据,通过计算,给出  $Fe - H_2O$  体系的  $\varphi - pH$  图(假设  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的起始浓度均为  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。按照  $Fe - H_2O$  体系的  $\varphi - pH$  图,讨论  $Fe$  以及化合物的性质。



$\textcircled{7}$ 在  $Fe(OH)_3$  已经沉淀而  $Fe(OH)_2$  尚未沉淀的  $pH$  范围内,电极反应  $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \longrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = -102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**解答** 许多电极反应,除包含氧化型和还原型物质之外,还有  $H^+$  或  $OH^-$  离子参加反应,这些电极电势不仅取决于氧化型和还原型的相对有效浓度,而且还与溶液的  $pH$  值有关。为了表示电极电势与溶液酸度的关系,以  $pH$  值为横坐标,  $\varphi$  为纵坐标作图,即得  $\varphi - pH$  图。

将  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  的起始浓度以及上面 5 个电极反应的  $\varphi^\ominus$  值代入能斯特方程中,得

$$\textcircled{1} \quad \text{Fe}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Fe}$$

$$\varphi = -0.44 + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Fe}^{2+}] = -0.44 - 0.0592 \approx -0.50 \text{ (V)}$$

$$\textcircled{2} \quad \text{Fe}^{3+} + e \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$$

$$\varphi = +0.77 + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = +0.77 \text{ (V)}$$

$$\textcircled{3} \quad \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e \longrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$$

$$\varphi = -0.88 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$= -0.88 + 0.0592(14 - \text{pH}) = -0.0512 - 0.0592 \text{ pH}$$

$$\textcircled{4} \quad \text{Fe}(\text{OH})_3 + e \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$$

$$\varphi = -0.56 + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]} = 0.27 - 0.0592 \text{ pH}$$

$$\textcircled{5} \quad \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -nF\varphi^\ominus$$

$$\therefore \quad \varphi^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} = 1.06 \text{ V}$$

$$\varphi = 1.06 + 0.0592 \lg \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1.18 - 0.18 \text{ pH}$$

由  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的  $K_{\text{sp}}$ , 求得形成沉淀的 pH 条件。

$$\textcircled{6} \quad \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^3}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{3} (\lg K_{\text{sp}} - \lg [\text{Fe}^{3+}]) - \lg K_w = 2.20$$

$$\textcircled{7} \quad \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$$

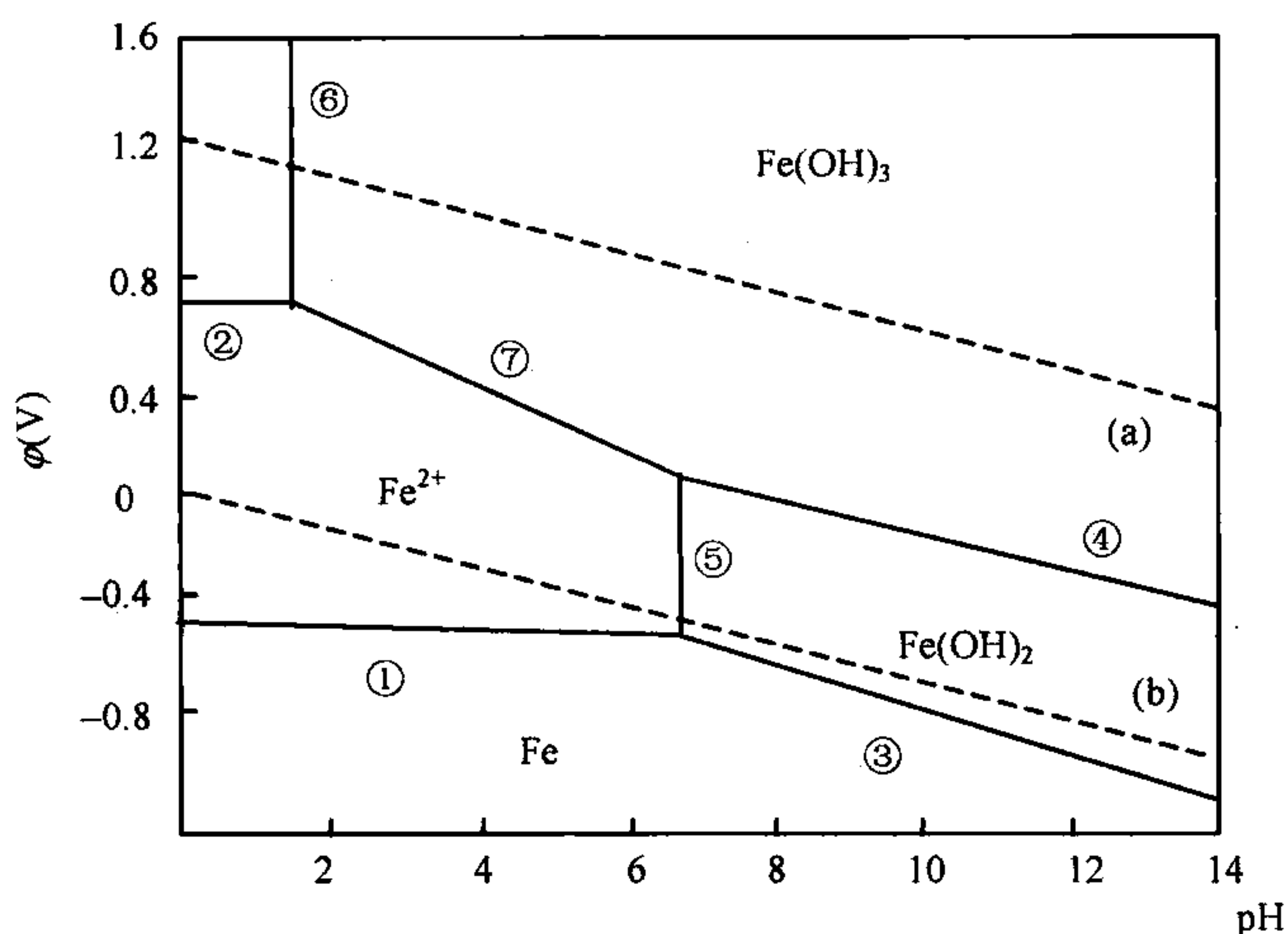
$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = [\text{Fe}^{2+}] \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\therefore \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\lg K_{\text{sp}} - \lg [\text{Fe}^{2+}]) - \lg K_w = 7.45$$

以  $\varphi$  为纵坐标, pH 为横坐标作图, 其中①、②是没有  $\text{H}^+$  离子参加的电化学平衡体系, 在不生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的范围内和溶液的 pH 无关, 是两条水平线; ⑤、⑥是没有电子得失的化学平衡体系, 只和溶液的 pH 值有关, 是两条垂直线; ③、④、⑦是既有  $\text{H}^+$  离子参加, 又有电子得失的电化学平衡体系, 将相应 pH 值代入计算, 绘出三条有一定斜率的直线。这样的七条线组成了  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$  体系的

$\varphi$ -pH图(如下图)。

图中(a)线为  $O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$  的  $\varphi$ -pH 线, (b)线是  $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$  的  $\varphi$ -pH 线。



从上图可见, (1) Fe 处在水中的不稳定区,  $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}$  在 (b) 线之下, 所以铁能从非氧化性酸溶液中置换出  $H_2$ ; 而  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$  处在水的稳定区, 它们能存在于水溶液体系中;

(2) 若向  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} Fe^{2+}$  酸性溶液中加入  $OH^-$ , 当  $pH > 7.45$  时生成  $Fe(OH)_2$  沉淀, 向  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} Fe^{3+}$  溶液中加入  $OH^-$ , 当  $pH > 2.2$  时生成  $Fe(OH)_3$  沉淀;

(3) 在酸性溶液中, 由于  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} = +0.77 \text{ V}$ , 低于 (a) 线, 所以空气中的  $O_2$  可以把  $Fe^{2+}$  氧化为  $Fe^{3+}$ , 而 Fe 会还原  $Fe^{3+}$  为  $Fe^{2+}$ , 在碱性溶液中,  $\varphi_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^{\ominus} = -0.56 \text{ V}$ ;

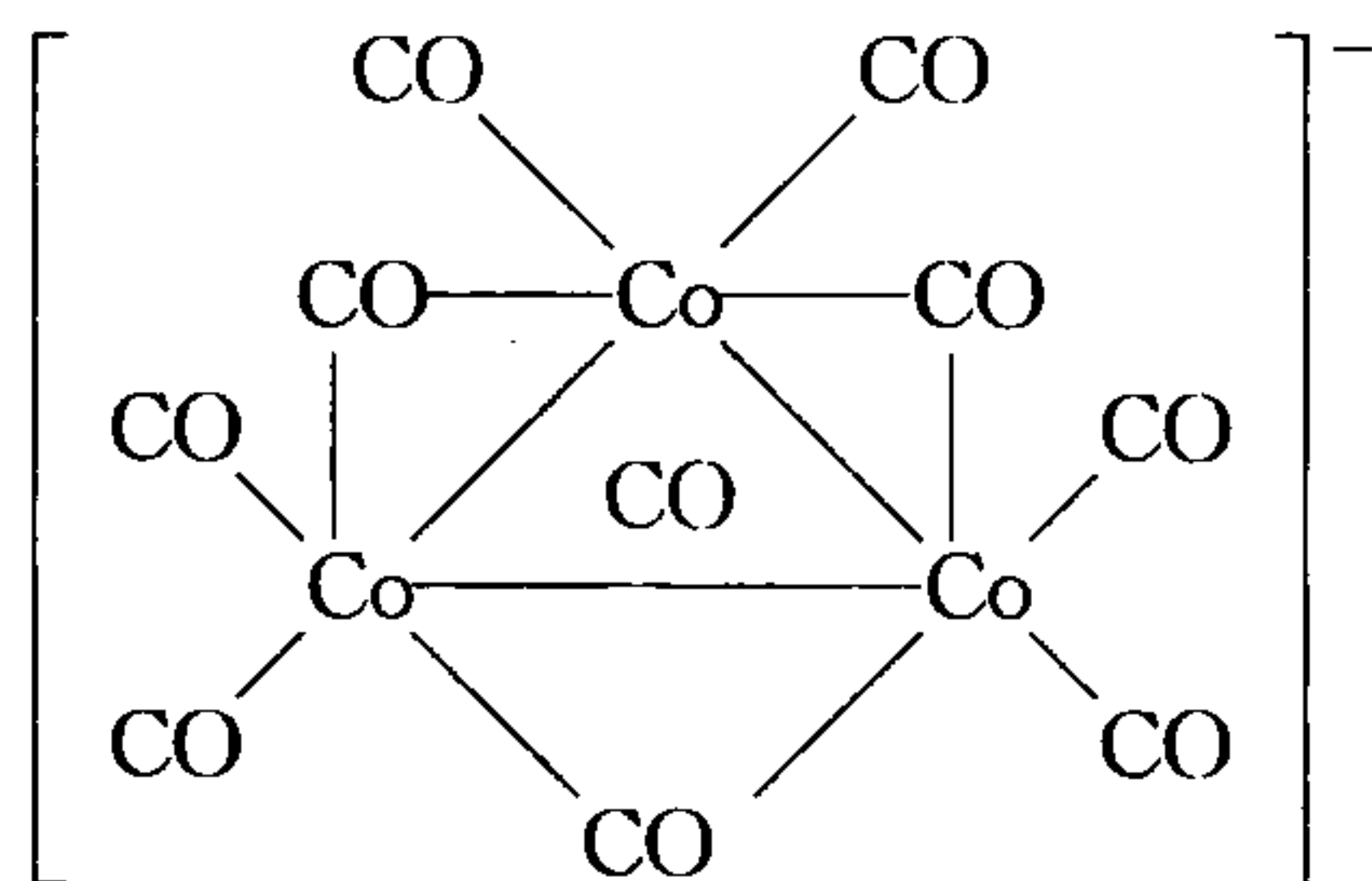
(4) ④线在 (a) 线之下很多, 说明空气中的  $O_2$  氧化  $Fe(OH)_2$  的反应是完全的。实际上当向  $Fe^{2+}$  溶液中加入  $OH^-$ , 最初生成白色  $Fe(OH)_2$  沉淀, 随后迅速变为  $Fe(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3$  暗绿色化合物, 最后转变为  $Fe(OH)_3$  红棕色化合物。

**【例 7】** 化合物  $Li^+ [Co_3(CO)_{10}]^-$  在  $2080 \sim 2000$ 、 $1850$  和  $1600 \text{ cm}^{-1}$  区出现 3 个不同类型的羰基带, 试对此阴离子提出一种合理的结构。

**解答** 金属羰基化合物中, CO 可以用三种方式与金属原子结合: 端基、边桥基和面桥基。端基羰基给出的 CO 的伸缩频率为  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , 边桥基和面桥基的 CO 伸缩频率随着羰基上的碳原子参与更多的金属原子成键而使 C—O 的伸缩频率减

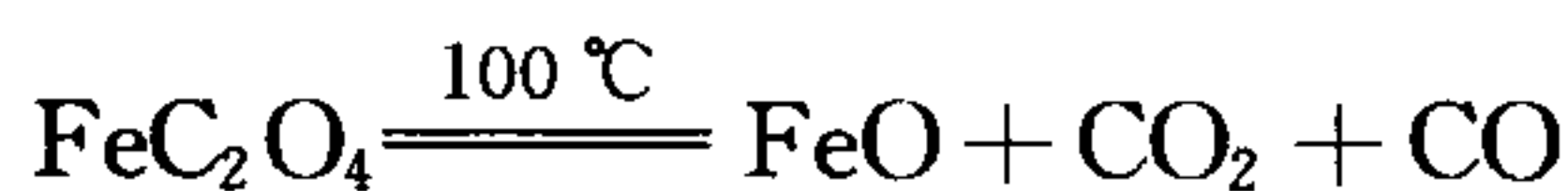
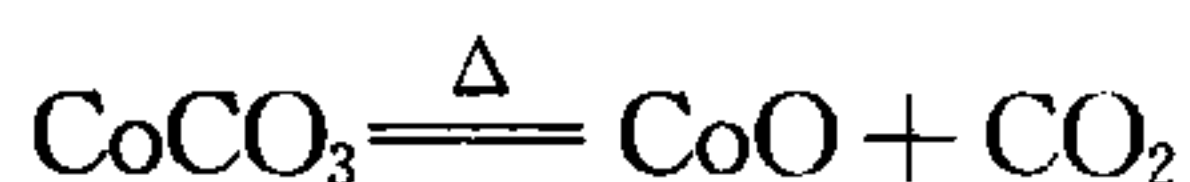


小,所以边桥基羰基的伸缩频率接近于  $1850\text{ cm}^{-1}$ ,而面桥基羰基的伸缩频率应在  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  左右,故此阴离子结构为每个钴原子结合两个端基羰基,3个边桥基羰基在3个钴原子中间,另外一个面桥基羰基在由三个钴原子组成的三角形基面的中心。



**【例 8】** 如何制备纯净的铁、钴、镍金属氧化物? 在制备低氧化态氧化物时,应注意什么?

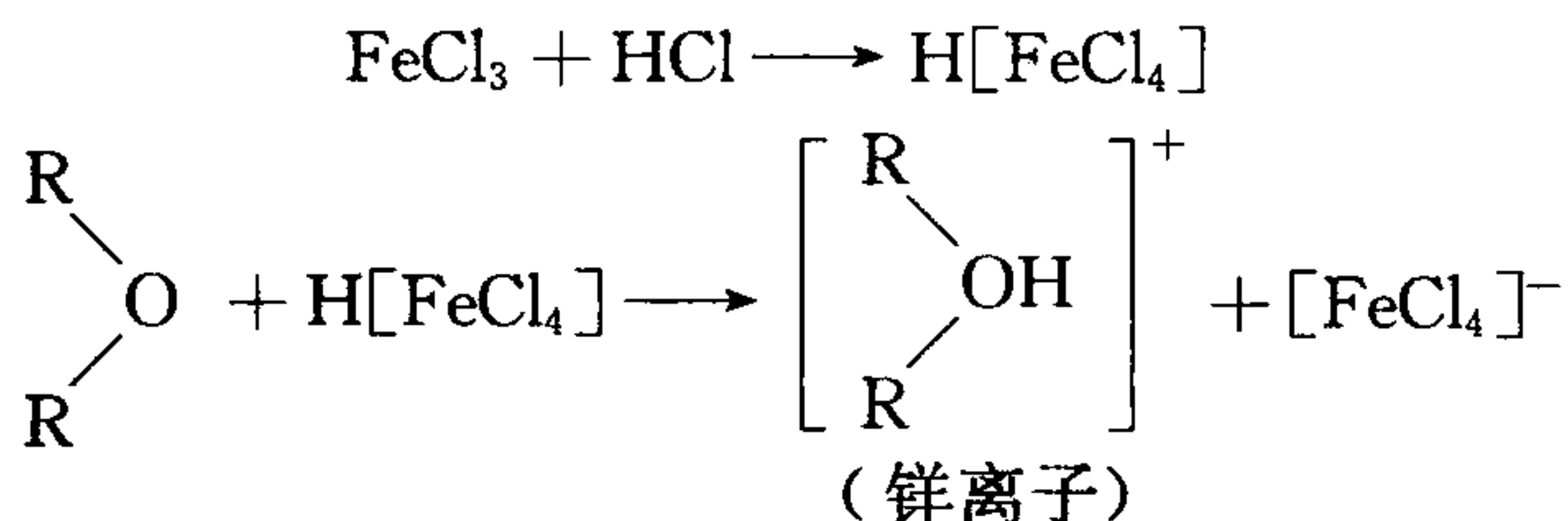
**解答** 它们常用热分解碳酸盐、硝酸盐或草酸盐来制备



由于在较高温度下,空气中氧气容易将低氧化态氧化物(MO)氧化成  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,所以在惰性气氛下热分解草酸盐( $\text{MC}_2\text{O}_4$ ),可得到较纯净低氧化态氧化物 MO,但热分解温度仍不宜过高,否则分解出的  $\text{CO}_2$ ,又将氧化 MO 为  $\text{M}_2\text{O}_3$ 。

**【例 9】** 举例说明什么是 铯盐型离子缔合萃取。为什么大的离子缔合体易溶于有机溶剂而较难溶于水?

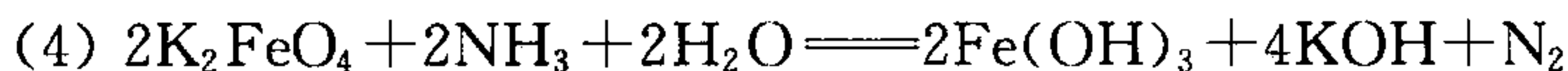
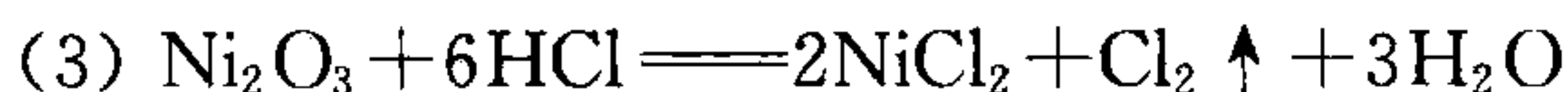
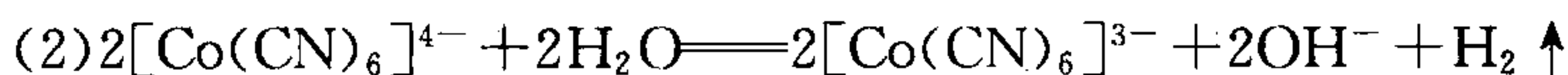
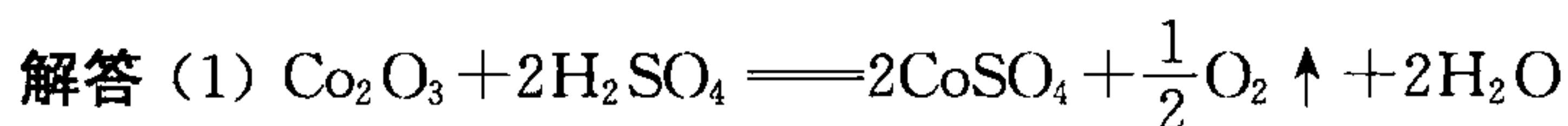
**解答** 向  $\text{Fe}(\text{III})$  的水溶液中加入过量的  $\text{Cl}^-$  离子,可形成一系列氯合物  $\text{FeCl}_2^{3-x}$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$  的形成,使得含氧有机溶剂(如醚)能把  $\text{FeCl}_3$  从盐酸中萃取出来,这是因为有下列反应发生:



铕离子与金属配阴离子形成铕盐,从而溶入有机溶剂,被萃取出来,这种萃取称为铕盐型离子缔合萃取。大的离子缔合体之所以易溶于有机溶剂,是因为(1)离子很大,表面上的电荷密度很小,水化作用很弱;(2)铕离子的外周基团是碳氢化合物。根据相似相溶原理,铕盐易溶于有机溶剂而较难溶于水。

**【例 10】**完成下列反应的化学(或离子)方程式

- (1) 三氧化二钴与硫酸反应
- (2) 六氰合钴(Ⅱ)酸钾溶液加微热
- (3) 三氧化二镍与盐酸反应
- (4) 高铁酸钾与氨气反应



**【例 11】**蔡斯盐  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$  在金属有机化学发展史上占有重要的地位。

- (1) 写出制备蔡斯盐的化学反应方程式。
- (2) 讨论蔡斯盐的结构和化学键,它是否符合 18 电子规则? 此盐阴离子的结构可用什么方法来确定?

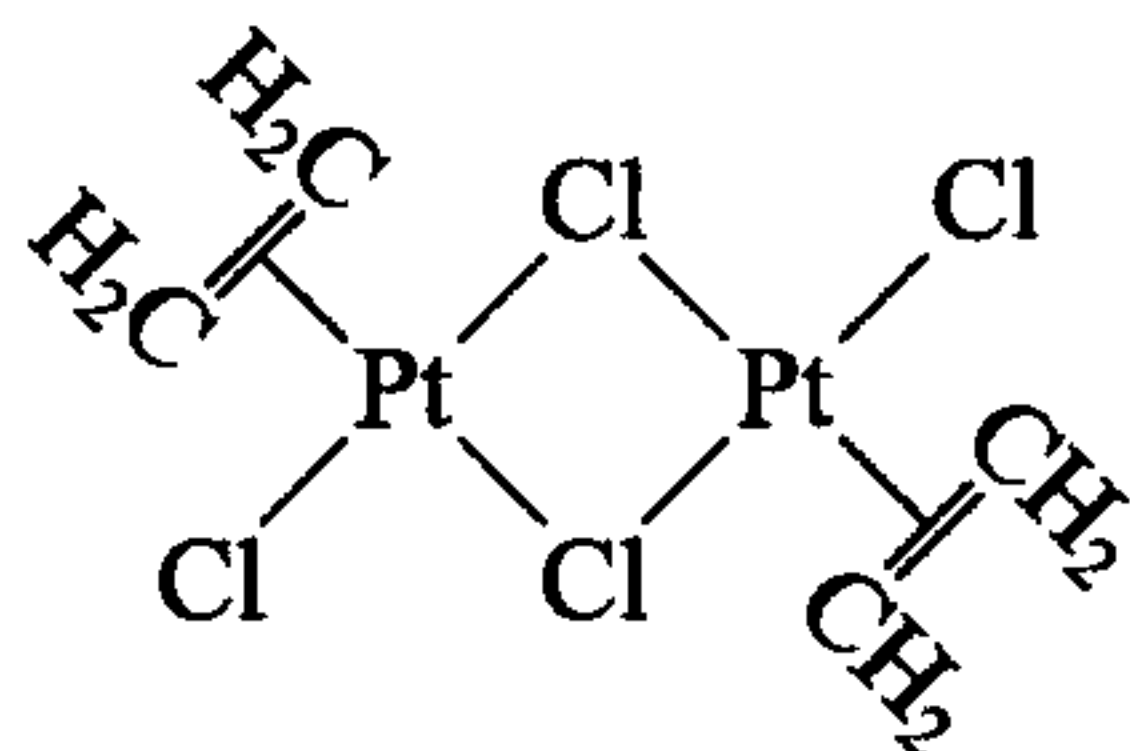
(3) 用乙醚萃取蔡斯盐的水溶液,可得化学式为  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2$  的中性化合物,试写出此化合物的可能的分子式和结构式。

**解答** (1)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] + \text{KCl}$ , 反应在稀 HCl 溶液中进行。

(2)  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$  离子是平面四方结构。在此离子中, Pt(Ⅱ) 接受 3 个  $\text{Cl}^-$  的 3 对孤对电子和 1 个乙烯分子中成键  $\pi$  轨道上的一对电子而形成 4 个  $\sigma$  配键。同时 Pt(Ⅱ) 提供 5d 轨道上孤对电子, 乙烯分子提供  $\pi^*$  反键空轨道形成反馈  $\pi$  键。

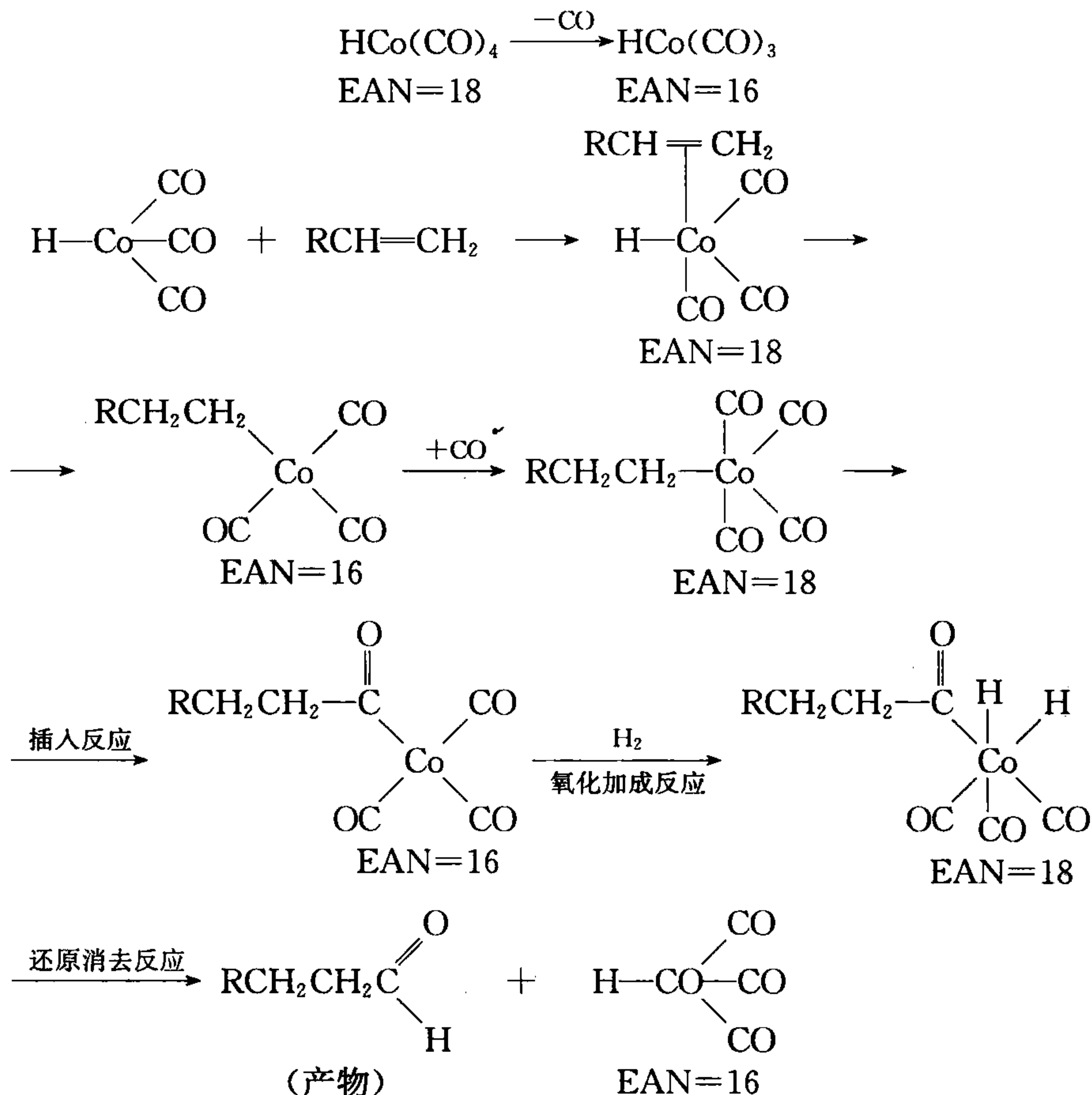
此盐的配阴离子是 16 电子构型, 可以用 X 射线测定。

(3) 此化合物的可能的分子式为  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]_2$  它是一个具有桥式结构的二聚物, 两个乙烯分子的排布是反式的



**【例 12】**用  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  作催化剂,以  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  和烯烃  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  为原料,经过一系列反应生成醛。试写出制备醛的反应机理。

**解答** 首先把  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  催化剂活化



所以过渡金属元素化合物的催化过程常以反应循环为特点:金属有效原子序数(EAN)经过  $16 \rightarrow 18 \rightarrow 16$  的步骤变化,即至循环的终点,仍然获得初始的 16 电子催化剂分子,用于进一步的催化转化。

## 习 题

### 一、选择题

1. 下列金属中,吸收氢气能力最大的是( )。

- (A) Rh                      (B) Pd                      (C) Os                      (D) Pt
2. 在铂制器皿中,不能进行有下述哪种试剂参与的化学反应( )。
- (A) HF                      (B)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$                       (C)  $\text{NaHSO}_4$                       (D)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$
3. 维生素  $\text{B}_{12}$  的中心金属离子是( )。
- (A)  $\text{Fe}(\text{II})$                       (B)  $\text{Fe}(\text{III})$                       (C)  $\text{Co}(\text{II})$                       (D)  $\text{Co}(\text{III})$
4. 下列金属离子中,与过量氨水形成配合物的希望最小的是( )。
- (A)  $\text{Cd}^{2+}$                       (B)  $\text{Fe}^{3+}$                       (C)  $\text{Ni}^{2+}$                       (D)  $\text{Zn}^{2+}$
5. 元素周期表中第一与第二过渡系元素性质的差异大于第二与第三过渡系元素性质的差异,主要是由于( )。
- (A) 惰性电子对效应                      (B) 价电子构型相似  
(C) 它们都是金属元素                      (D) 镧系收缩的影响
6. 有些离子可以用特殊试剂进行鉴定。下列鉴定方法中,不正确的是( )。
- (A)  $\text{Ni}^{2+}$  用丁二酮肟                      (B)  $\text{NH}_4^+$  用奈斯勒试剂  
(C)  $\text{Cu}^{2+}$  用赤血盐                      (D)  $\text{PO}_4^{3-}$  用铵镁试剂
7. 下列物种中,具有顺磁性的是( )。
- (A)  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$                       (B)  $\text{CoCl}_4^{2-}$                       (C)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$                       (D)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$
8. 不能氧化浓盐酸的物质是( )。
- (A)  $\text{PbO}_2$                       (B)  $\text{MnO}_2$                       (C)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$                       (D)  $\text{Co}(\text{OH})_3$
9. 用氢氧化钠熔融法分解某矿物时,应选用的坩埚为( )。
- (A) 铂坩埚                      (B) 瓷坩埚                      (C) 石英坩埚                      (D) 镍坩埚
10. 下列金属中,密度最大的是( )。
- (A) 钛                      (B) 钨                      (C) 钨                      (D) 金
11. 下列配离子中,几何构型为四面体的是( )。
- (A)  $\text{PtCl}_4^{2-}$                       (B)  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$   
(C)  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$                       (D)  $\text{CuCl}_4^{2-}$
12. 下列水合物中,加热脱水而不水解的是( )。
- (A)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                       (B)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
(C)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       (D)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
13. 下列描述  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  和  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  的磁性,正确的是( )。
- (A) 顺磁、顺磁                      (B) 顺磁、反磁                      (C) 反磁、反磁                      (D) 反磁、顺磁
14. 下列羰基化合物中,不符合 EAN 规则的是( )。
- (A)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$                       (B)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$                       (C)  $\text{Co}(\text{CO})_4$                       (D)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$
15. 下列  $[\text{PtX}_6]^{2-}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 配离子中,最稳定的是( )。



- (A)  $[\text{PtF}_6]^{2-}$  (B)  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (C)  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  (D)  $[\text{PtI}_6]^{2-}$
16. 目前仅有的两种四氧化物  $\text{OsO}_4$  和  $\text{RuO}_4$ , 它们与碱作用, 生成的主要产物为 ( )。
- (A)  $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 、 $[\text{RuO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$  (B)  $\text{OsO}_4^{2-}$ 、 $\text{RuO}_4^{2-}$   
 (C)  $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 、 $\text{RuO}_4^{2-}$  (D)  $\text{OsO}_4^{2-}$ 、 $[\text{RuO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
17. 下列羰基氢化物中, 酸性最强的是 ( )。
- (A)  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  (B)  $\text{HMn}(\text{CO})_5$   
 (C)  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  (D)  $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$
18. 在碱性溶液中, 下列配离子的水解反应速度最快的是 ( )。
- (A)  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{3-}$  (B)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$   
 (C)  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NO}_2\text{Cl}]^+$  (D)  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{pyCl}]^{2+}$
19. 下列离子中, 最软的酸是 ( )。
- (A)  $\text{Ni}^{2+}$  (B)  $\text{Mn}^{2+}$  (C)  $\text{Zn}^{2+}$  (D)  $\text{Co}^{2+}$
20. 当热浓硝酸处理下列金属时, 呈钝化性的金属为 ( )。
- (A) Ni (B) Al (C) Zn (D) Ca
21. 下列配离子中, 具有最大分裂能的是 ( )。
- (A)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  (B)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   
 (C)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  (D)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$
22. 根据十八电子规则, 下列化合物不能存在的是 ( )。
- (A)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (B)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$   
 (C)  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_3$  (D)  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$
23. 在下列离子对中, 形成配合物的结构最有可能相同的是 ( )。
- (A)  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$  (B)  $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$  (C)  $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  (D)  $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$
24. 如果下列配合物都存在, 其中分裂能最大的配离子为 ( )。
- (A)  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (B)  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (C)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (D)  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
25. 下列配合物中, 具有顺磁性的是 ( )。
- (A)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (B)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (C)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (D)  $\text{CuCl}_2^-$

## 二、填空题

1. 当  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  用浓盐酸处理时, 生成两种化学式均为  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  的化合物, 分别指定为 I 和 II。溶液 I 与草酸反应, 生成  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ , 溶液 II 不与草酸反应, 推出 I 的结构式为 \_\_\_\_\_, II 的结构式为 \_\_\_\_\_。  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  的结构式为 \_\_\_\_\_。

2. 晒图方法是把图纸覆盖在用  $K_3Fe(CN)_6$  和  $K_3Fe(C_2O_4)_3$  混合液浸过并干燥的纸上。在强光下曝晒一会儿,把纸浸入水中,原先图纸上有线条的部分,在晒得的图纸上为无色,原图上无线条的部分呈现蓝色,晒图时发生的化学反应为:

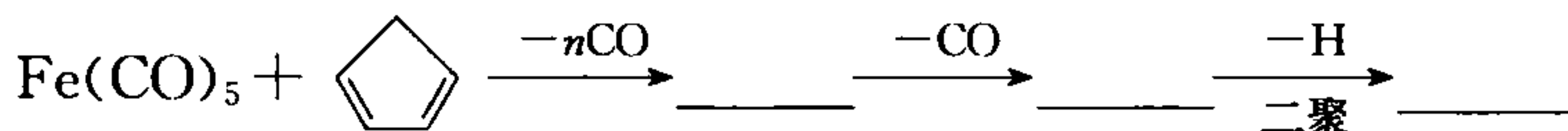
- (1) \_\_\_\_\_,  
 (2) \_\_\_\_\_。

3. 在生产中除去产品中含有铁杂质的常用方法是\_\_\_\_\_。但这种方法的主要缺点在于\_\_\_\_\_,所以目前工业生产中改用加入\_\_\_\_\_至  $Fe^{2+}$  的硫酸盐溶液中,使  $Fe^{2+}$  全部转化为  $Fe^{3+}$ ,当  $pH=1.6\sim 1.8$ ,温度为  $358\sim 368K$  时, $Fe^{3+}$  的水解产物呈\_\_\_\_\_晶体析出,此晶体的化学式为\_\_\_\_\_,俗称\_\_\_\_\_。此法优点为\_\_\_\_\_。

4. 在配离子  $[Co(NO_3)_4]^{2-}$  中, $Co^{2+}$  的配位数为\_\_\_\_\_,硝酸根  $NO_3^-$  起\_\_\_\_\_的作用。

5. 钴的配合物为数众多,原因之一是由于存在许多同分异构现象。例如,  $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$  存在\_\_\_\_\_异构现象,  $[Co_2(OH)_2Cl_2(NH_3)_6]^{2+}$  则存在\_\_\_\_\_异构现象。

6. 根据有效原子序数规则,填写下列反应系列中相应化合物的结构式



7. 氯铂(II)酸根离子  $[PtCl_4]^{2-}$  与乙烯在水溶液中反应制得\_\_\_\_\_,它的钾盐称为\_\_\_\_\_盐。

8. 周期表中熔点最低的金属为\_\_\_\_\_,熔点最高的金属为\_\_\_\_\_,熔沸点相差最大的金属为\_\_\_\_\_,比重最大的金属为\_\_\_\_\_,导电性最好的金属为\_\_\_\_\_,电负性最小并能稳定存在的金属为\_\_\_\_\_。

9. 含有 4 个  $H_2O$  的醋酸镍  $[Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O]$  是单核配合物,它可以失去两个水分子形成另外一种单核配合物,并且还可以进一步失去另外两个水分子形成第三种单核配合物。这三种醋酸镍最可能的结构分别为:\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_,\_\_\_\_\_。

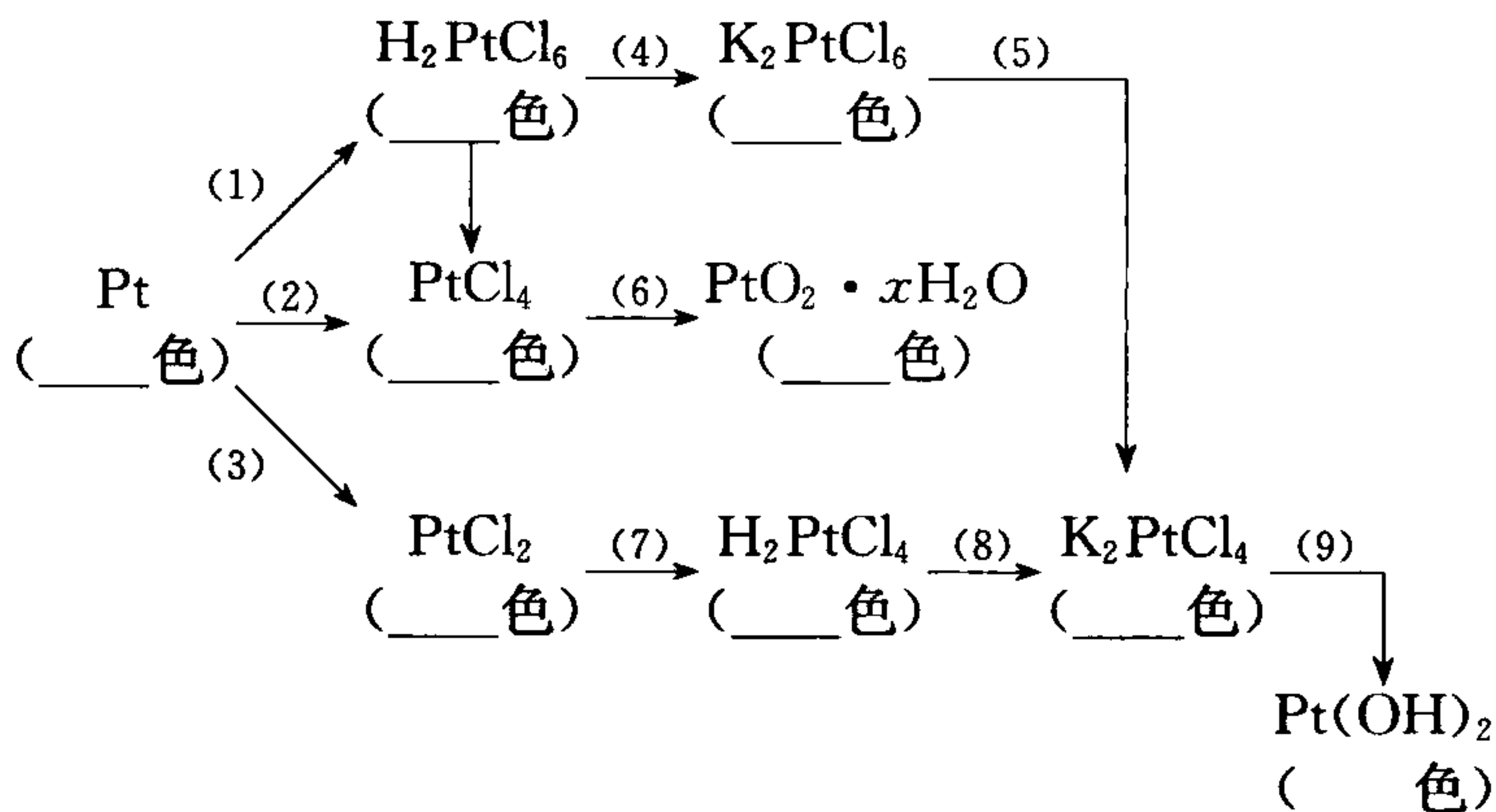
10. 经结构研究证明,滕氏蓝的组成和结构与普鲁士蓝一样,其化学式可以表示为\_\_\_\_\_。在它们的结构中,铁原子位于立方体的\_\_\_\_\_,氰根位于立方体的\_\_\_\_\_,一半的铁原子是\_\_\_\_\_,另一半铁原子是\_\_\_\_\_,它们分别占有\_\_\_\_\_,而  $K^+$  离子占有\_\_\_\_\_。

11. 铁系元素单质的熔点都很高,其熔沸点随着\_\_\_\_\_的增加而降低,这可能是因为 3d 原子轨道中\_\_\_\_\_依次减少,使\_\_\_\_\_减弱的缘故。

12.  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  离子的空间结构是\_\_\_\_\_, 当黄色的  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  与  $\text{KBr}$  或  $\text{KI}$  加热反应时, 转化为深红色的\_\_\_\_\_或黑色的\_\_\_\_\_。这说明  $[\text{PtX}_6]^{2-}$  稳定性顺序为\_\_\_\_\_, 这是因为  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  是\_\_\_\_\_酸, 所以此顺序完全符合\_\_\_\_\_规则。
13.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  是\_\_\_\_\_型配离子, 其中心离子的价电子构型为\_\_\_\_\_;  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  是\_\_\_\_\_型配离子, 其中心离子的价电子构型为\_\_\_\_\_;  
 这说明\_\_\_\_\_比\_\_\_\_\_稳定, 以至\_\_\_\_\_就能把  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  氧化。
14. 在铂系元素中, 仅有\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_有四氧化物, 其中\_\_\_\_\_是稳定性较差的一种。它们极易溶于\_\_\_\_\_, 它们属于\_\_\_\_\_空间结构。
15. 含  $d^8$  电子的  $\text{Ni}^{2+}$ , \_\_\_\_\_构型配离子和\_\_\_\_\_构型配离子的稳定化能相差最大, 因而  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{CN}^-$  离子形成化学式为\_\_\_\_\_的配离子, 其几何构型为\_\_\_\_\_。

### 三、问题与计算

1. 从铂出发如何制备下述一系列的铂化合物? 填写下面的反应条件、反应产物的颜色并写出相应的反应方程式。



2. 化合物 A 是棕黑色的不溶于水的固体, 将 A 溶解在浓盐酸中, 变成溶液 B 和放出黄绿色气体 C。C 通过热的  $\text{KOH}$  溶液, 被其吸收生成溶液 D。D 用酸中和并以  $\text{AgNO}_3$  溶液处理, 生成白色沉淀 E。E 不溶于  $\text{HNO}_3$ , 但可溶于氨水。

如果 B 用  $\text{KOH}$  处理, 则生成粉红色沉淀 I。将 I 用  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理, 则变为 A。将另一份 B 用  $\text{KNO}_2$  的醋酸溶液处理, 生成黄色沉淀 J 和气体 K。将 K 通过  $\text{FeSO}_4$  溶液, 则溶液变成暗棕色, 但没有沉淀产生。

试说明 A~K 各是何种物质(用化学式形式表示)并写出 B 与  $\text{KNO}_2$  的醋

酸溶液反应和气体 K 通入  $\text{FeSO}_4$  溶液的化学反应方程式。

3. 已知 5.000 g 样品内含  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与惰性物质,此样品用过量的 KI 溶液处理后,能使所有的铁都转变成  $\text{Fe}^{2+}$ ,然后把溶液稀释到  $50.00\text{ cm}^3$ ,从  $50\text{ cm}^3$  中取出  $10\text{ cm}^3$  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  $\text{Fe}^{2+}$  可以被  $3.20\text{ cm}^3$ 、 $1.000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{MnO}_4^-$  离子在酸性介质中滴定。试求原样品中含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的百分数。
4. 试解释  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  存在,但不存在  $\text{Pt}(\text{CO})_4$  或  $\text{Pd}(\text{CO})_4$ ,与之相反,存在  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Pt}^{2+}$  的羰基卤化物,但不存在  $\text{Ni}(\text{II})$  的羰基卤化物。
5. 配合物  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  和  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  具有不同的结构,但两者都是反磁性的。用价键理论予以解释。
6. 某金属 M 溶于稀 HCl 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,白色就会变成绿色,最终转变为棕色固体 B。把 B 煅烧得到棕色固体 C。温和还原 C 得到具有磁性的黑色固体 D。

B 能溶于稀 HCl,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 的悬浊液中,得到一种红色溶液 F。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 A~G 为何物质(用化学式表示),写出相应的化学反应方程式。

7. 在地壳中钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、铱(Ir)、铂(Pt)、银(Ag)、金(Au)7 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。
8. 在下面的各对配合物中,选出分裂能较大的一个,说明你选择的根据。
  - (1)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
  - (2)  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$  和  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
  - (3)  $[\text{CoCl}_6]^{3-}$  和  $[\text{CoF}_6]^{3-}$
  - (4)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  和  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$
9. 暗绿色的化合物  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3$  溶在水中,得到深绿色的溶液,静止后变成红色的溶液。溶液的摩尔电导随着静止时间的增加而增加。

	摩尔电导
新制备的溶液(绿色)	151.0
第一次测量后 5 分钟	288.0
第一次测量后 10 分钟	325.0



第一次测量后 15 分钟	340.7
第一次测量后 20 分钟	347.8
第一次测量后 40 分钟(红色)	363.5

另外,还观察到每摩尔的绿色化合物  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3$  与  $\text{AgNO}_3$  溶液反应,有 1 mol 溴化银的沉淀。根据以上所述,试回答下列问题:

(1)绿色化合物最可能的结构是什么?给出所有可能的异构体的结构(指出哪些是旋光异构体)和它们的磁性。

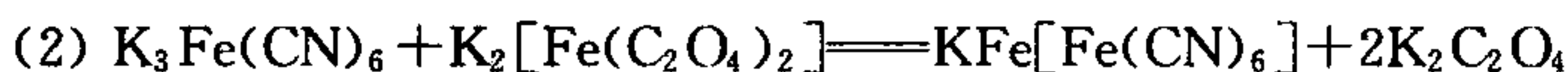
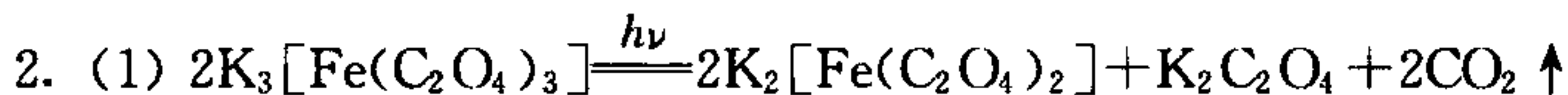
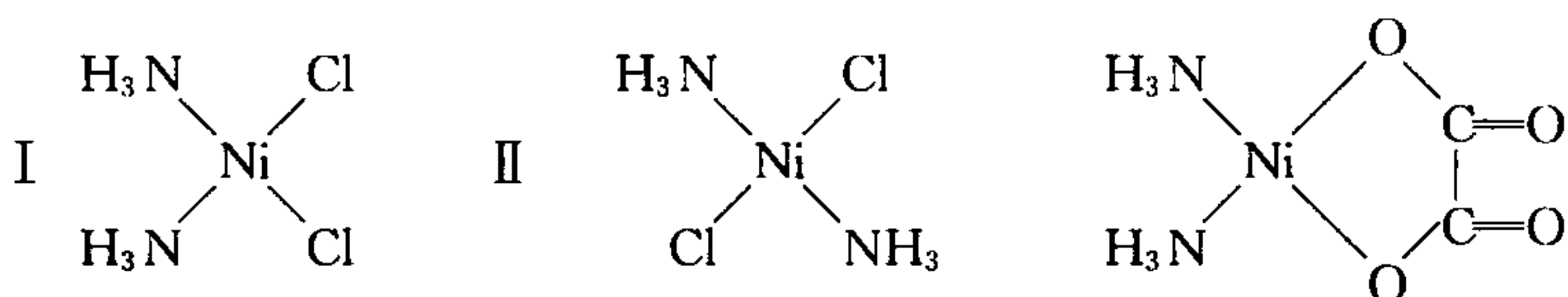
(2)红色溶液中化合物最可能的结构是怎样的?给出所有可能的异构体的结构(指出哪些是旋光异构体)。

10. 已知  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  的  $p\beta=64.0$ ,  $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  的  $p\beta=19.09$ ,  $\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\ominus = +1.82 \text{ V}$  试计算  $\varphi_{\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}}^\ominus$  并说明  $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  和  $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  中,哪一种 是强氧化剂,哪一种 是强还原剂。(注,这里的  $P=\lg$ )
11. 回答下列问题:
- (1) 写出 Pt 溶于王水的反应方程式,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原因。
12. 有两种配合物,都具有  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2\text{Cl}$  化学式。其中一种化合物为黄色,另一种化合物为橙色。它们都能与  $\text{AgNO}_3$  溶液反应,1 mol 上述两种配合物都生成 1 mol  $\text{AgCl}$  沉淀,但都不会有  $\text{AgBr}$  沉淀。问这两种配合物含什么配离子?这两种配离子的结构式是什么?互为何种异构式?如何命名这两种配合物?

## 习题参考答案

- 一、1. (B); 2. (D); 3. (D); 4. (B); 5. (D); 6. (C); 7. (B); 8. (C); 9. (D);  
10. (C); 11. (C); 12. (B); 13. (B); 14. (C); 15. (D); 16. (C); 17. (A); 18. (B);  
19. (C); 20. (A); 21. (A); 22. (C); 23. (B); 24. (A); 25. (B)。

二、1.

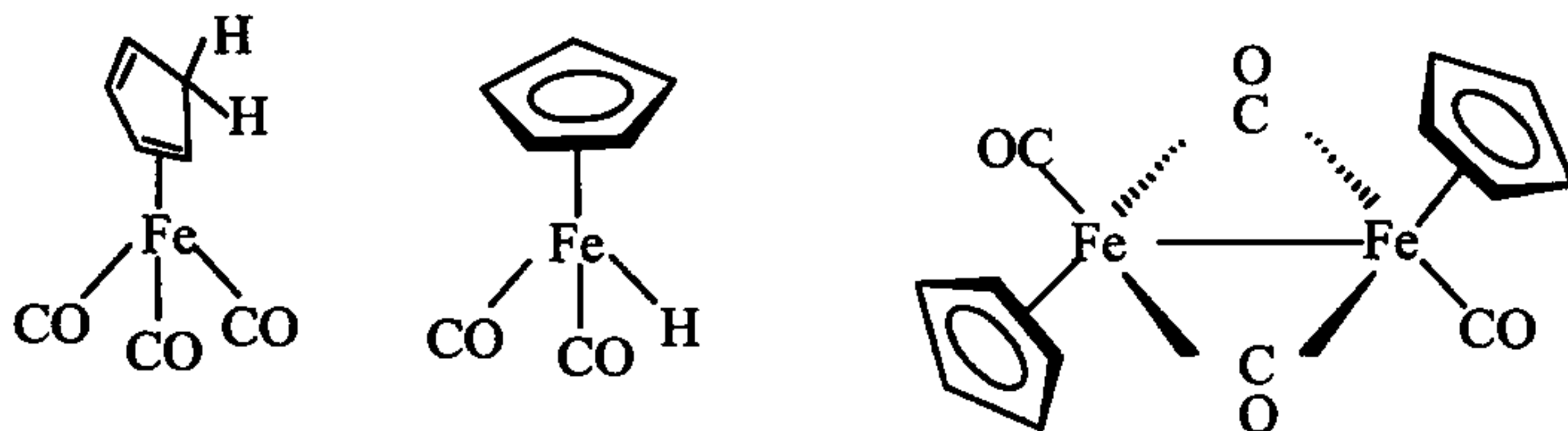


3. 用  $H_2O_2$  氧化  $Fe^{2+}$  成  $Fe^{3+}$ , 使  $Fe^{3+}$  离子水解析出  $Fe(OH)_3$  沉淀。  $Fe(OH)_3$  具有胶体性质, 不仅沉淀速度慢, 过滤困难, 而且使一些其他物质被  $Fe(OH)_3$  胶体吸附而损失, 氧化剂(如  $NaClO_3$ ), 浅黄色,  $M_2^{(1)}Fe(SO_4)_4(OH)_{12}$  ( $M=Na^+, K^+, NH_4^+$ ), 黄铁矾。 黄铁矾颗粒大, 沉淀速度快, 容易过滤。

4. 8, 双齿配体。

5. 键合异构, 配位异构。

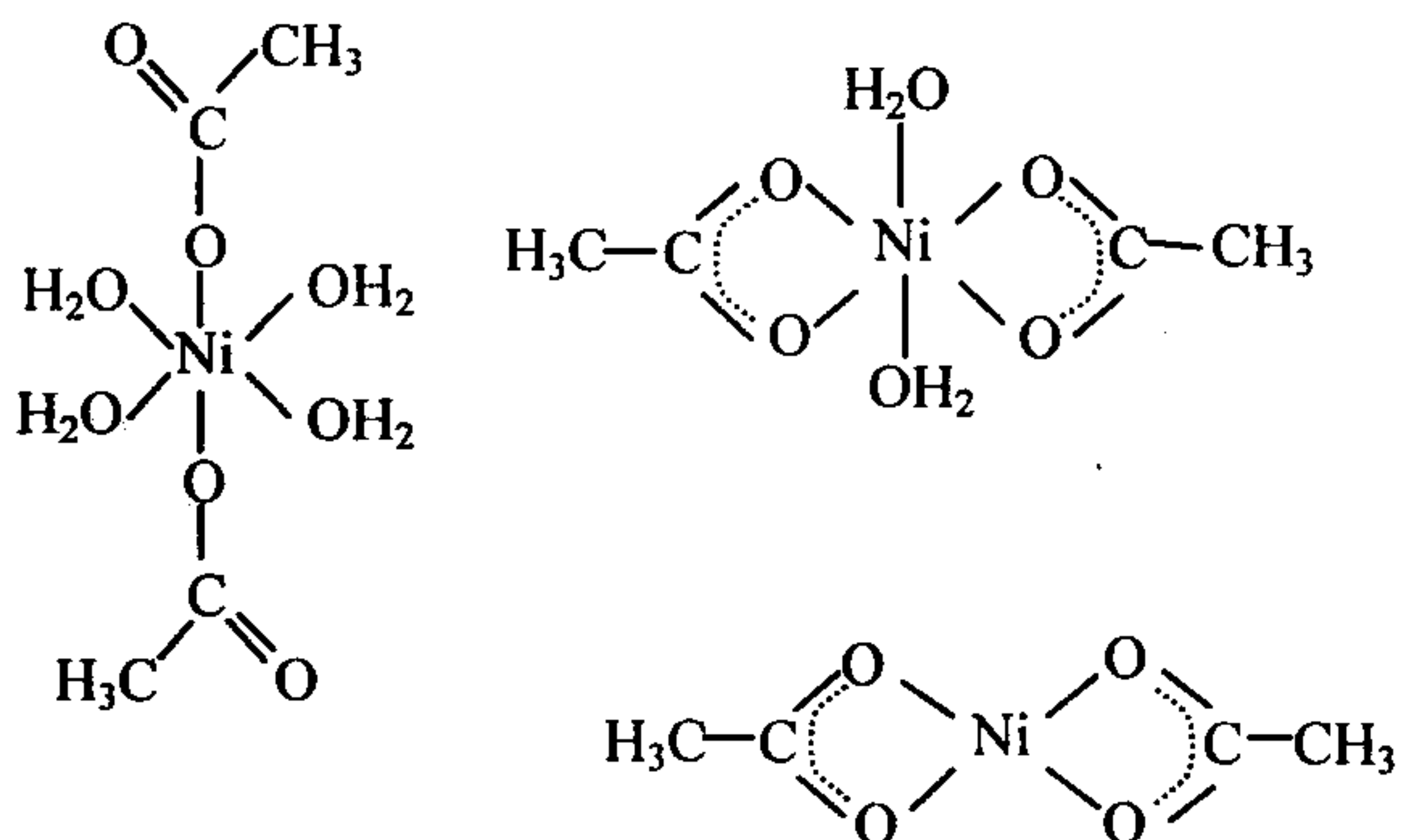
6.



7.  $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$ , 蔡斯(Zeise)。

8. 汞(Hg), 钨(W), 镓(Ga), 锇(Os), 银(Ag), 铯(Cs)。

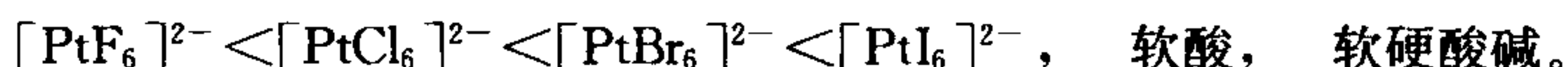
9.



10.  $KFe[Fe(CN)_6]$ 。 每个角顶, 每一条棱,  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ , 立方体互不相邻的角顶, 每隔一个立方体的立方体的体心。

11. 原子序数, 成单电子数, 金属键。

12. 正八面体,  $K_2[PtBr_6]$ 、 $K_2[PtI_6]$ 。



13. 外轨,  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  [或  $(d\epsilon)^5(dr)^2$ ]; 内轨,  $(t_{2g})^6(e_g)^0$  [或  $(d\epsilon)^6(dr)^0$ ];  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , 空气中的氧气。

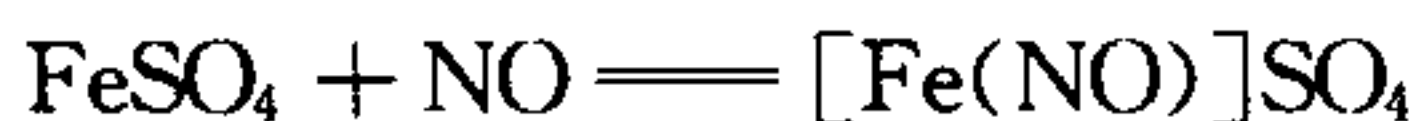
14. Ru、Os,  $\text{RuO}_4$ 。  $\text{CCl}_4$ , 四面体。

15. 正四面体、正方形,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , 平面四方。

三、1. (1) 王水; (2)  $\text{Cl}_2$ , (250~300 °C); (3)  $\text{Cl}_2$  (500 °C); (4) KCl; (5)  $\text{SO}_2$ ; (6)  $\text{OH}^-$ ;  
 (7) HCl; (8) KCl; (9)  $\text{OH}^-$ ;

Pt——银白色;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ——红棕色晶体;  $\text{PtCl}_4$ ——红棕色;  $\text{PtCl}_2$ ——橄榄绿色;  
 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ——暗红色;  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ——黄色;  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ——深红色溶液;  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ ——  
 黑色;  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ——红棕色。

2. A.  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ; B.  $\text{CoCl}_2$ ; C.  $\text{Cl}_2$ ; D. KCl; E. AgCl; F.  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ ;  
 G.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ; H. CoS; I.  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; J.  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; K. NO;  
 $\text{CoCl}_2 + 7\text{KNO}_2 + 2\text{HAc} = \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{KCl} + 2\text{KAc} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$



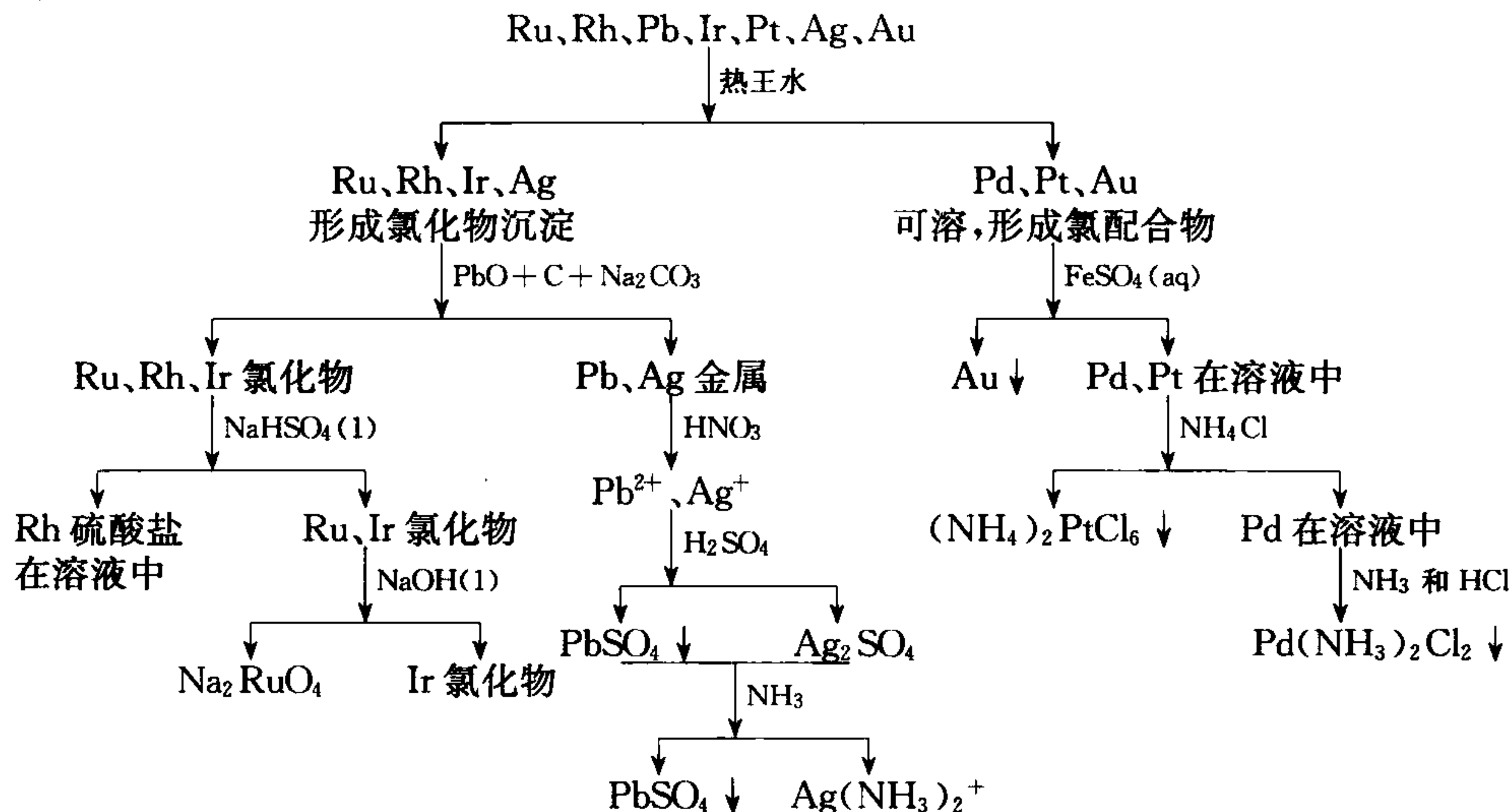
3.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 20.88%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 29.6%。

4. 在零氧化态下, 4d(Pd)和 5d(Pt)原子轨道太分散, 以致不能与 CO 配体的  $\pi^*$  反键空轨道发生有效的  $\pi$  型重叠, 因此不存在  $\text{Pd}(\text{CO})_4$  和  $\text{Pt}(\text{CO})_4$ 。相反, 在 +2 氧化态下, 4d 和 5d 轨道收缩到能发生有效的  $\pi$  键合的程度, 而  $\text{Ni}^{2+}$  的 3d 轨道已经变得太紧缩, 以致不能发生有效的  $\pi$  重叠。

5.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  中, Ni 的电子构型是  $3d^{10}$ , Ni 原子采取  $sp^3$  杂化,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  呈正四面体构型, 所以 Ni 原子中不存在单电子, 其配合物呈反磁性,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  中  $\text{Ni}^{2+}$  的电子构型是  $3d^8$ ,  $[\text{Ni}]^{2+}$  离子采取  $dsp^2$  杂化,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  呈平面四方, 所以  $\text{Ni}^{2+}$  离子中也不存在单电子, 其配离子也呈反磁性。

6. M: Fe; A:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ; B:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; C:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; D:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; E:  $\text{FeCl}_3$ ;  
 F:  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ; G:  $\text{BaFeO}_4$ 。

7.



8. (1)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的分裂能大, 因为后者中心离子的电荷高于前者中心离子。  
 (2)  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$  的分裂能大, 因为  $\Delta_o > \Delta_t$ 。  
 (3)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  的分裂能大, 因为  $\text{F}^-$  配体的场强大于  $\text{Cl}^-$ 。  
 (4)  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$  的分裂能大, 因为在相同配体作用下,  $5d$  轨道的变形性大于  $3d$  轨道。
9. (1) 绿色化合物为  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]\text{Br}$ 。它有三种几何异构体, 都无旋光异构体, 反磁性。(2) 红色化合物为  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}_3$ , 它有两种几何异构体, 都无旋光异构体。

10.  $-0.835 \text{ V}$ ;  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 。

11. (1)  $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$

由于  $\text{NOCl}$  的产生增加了氧化性,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  的形成而增加了  $\text{Pt}$  的还原性;

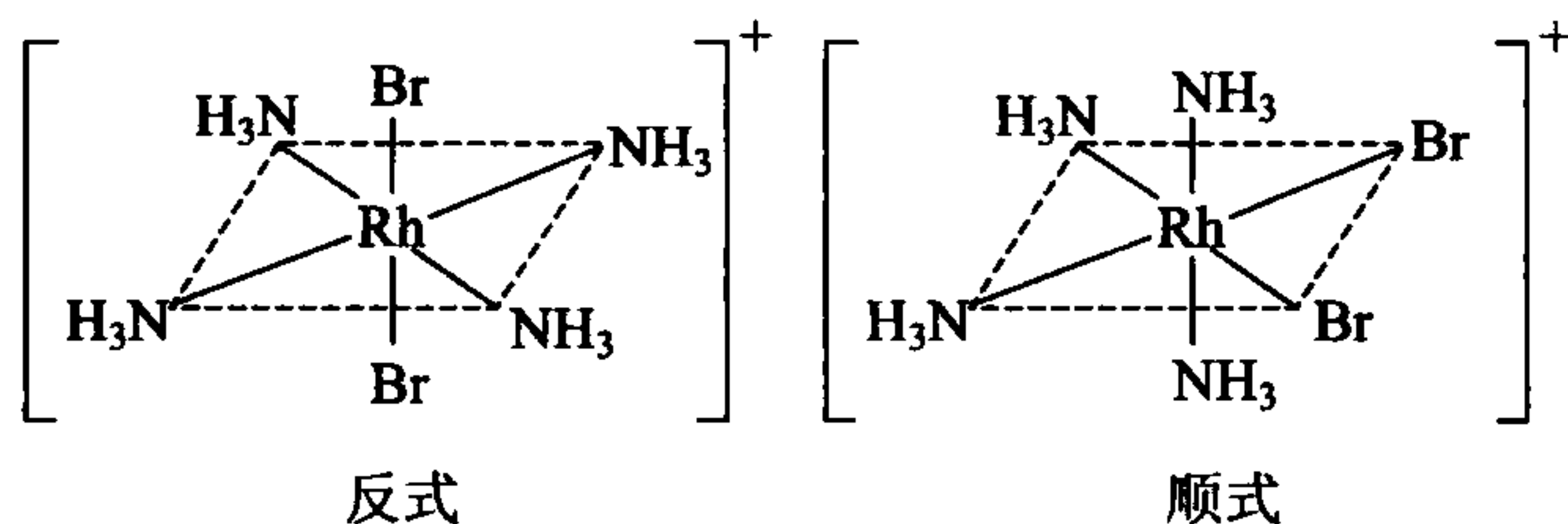
(2)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ;

(3)  $\text{Pt}(\text{OH})_4 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ;

(4)  $\text{K}_2\text{PtCl}_6 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ;

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

12.  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^+$



几何异构体。顺式-氯化二溴四氨合铑(III), 反式-氯化二溴四氨合铑(III)。



## 第 14 章 镧系、锕系元素及核化学

在周期表中有两个系列的内过渡元素,即第 6 周期的镧系和第 7 周期的锕系。镧系元素包括从镧(原子序数 57)到镱(原子序数 71)的 15 种元素,锕系元素包括从锕(原子序数 89)到铹(原子序数 103)的 15 种元素。

### 14.1 镧系元素

在第 57 号元素镧(La)的位置上,还有另外 14 种元素:铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、Ho(铥)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu),即从第 58 号元素铈到第 71 号元素镱,它们称为镧系元素,用统一符号 Ln 表示。

周期表第 III B 族元素中的钇(Y),与镧系元素在性质上非常相似并在矿物中共生。这是由于镧系收缩,即镧系元素的原子半径和离子半径总的趋势是随着原子序数的增大而缩小,使得钇离子( $Y^{3+}$ )的半径落在铒离子( $Er^{3+}$ )之下,所以在化学上把钇和镧系元素统称为稀土元素,用符号 RE 来表示。在  $Ln^{3+}$  离子半径随原子序数减小中, $Gd^{3+}$  离子的离子半径减小程度较小,这种效应称为钆断效应,这是因为  $Gd^{3+}$  的价电子构型为  $4f^7$ ,这种半充满的电子结构屏蔽效应略有增加,有效核电荷略有减小的缘故。

由于镧系元素的 4f 和 5d 原子轨道的能量差别很小,所以镧系元素的气态基态原子的价电子层结构是  $4f^n 5d^1 6s^2$  还是  $4f^{n+1} 6s^2$ ,其化学意义远比物理意义小得多,这就是镧系元素在性质上类似的原因所在。对于第 57 号元素(La),价电子构型是  $4f^0 5d^1 6s^2$ ,而不是  $4f^1 6s^2$ ,第 64 号元素(Gd)是  $4f^7 5d^1 6s^2$  而不是  $4f^8 6s^2$ ,可以用洪德规则的特例,等价轨道全空、半满或全满的状态是稳定的电子构型来解释。第 58 号元素(Ce)的价电子构型是  $4f^1 5d^1 6s^2$  而不是  $4f^2 6s^2$ ,这是唯一的例外。这大概是因为 4f 和 5d 的能量几乎相同,因此,1 个 f 电子很容易到 5d 轨道上面而成为  $4f^1 5d^1 6s^2$ 。

镧系元素某种氧化态是否存在,主要决定于该氧化态的镧系离子的价电子构型是否保持或接近全空、半满或全满的稳定的电子构型。当然某些镧系元素还存在其他一些氧化态,这说明还有其他一些因素,如热力学和动力学等因素,影响元

素的氧化态。

由于  $\text{Ln}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ln}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}$  的  $\varphi^\ominus$  值很负, 所以不管是在酸性介质还是在碱性介质中, 镧系金属都是一种较强的还原剂。从总的趋势来看, 随着原子序数的增加, 镧系金属的还原能力是减弱的。

镧系离子的颜色取决于离子电荷和离子的电子构型。对于  $\text{Ln}^{3+}$  离子而言, 其电子构型为全空、半满和全满或接近全空、半满和全满的 4f 电子是稳定的或比较稳定的, 这些 f 电子遇到白光时, 很难被激发, 所以  $\text{La}^{3+}(4\text{f}^0)$ 、 $\text{Gd}^{3+}(4\text{f}^7)$ 、 $\text{Lu}^{3+}(4\text{f}^{14})$ 、 $\text{Ce}^{3+}(4\text{f}^1)$ 、 $\text{Eu}^{3+}(4\text{f}^6)$ 、 $\text{Tb}^{3+}(4\text{f}^8)$ 、 $\text{Yb}^{3+}(4\text{f}^{13})$  均为无色, 其他 +3 价镧系离子能显示不同特征的颜色, 而且具有  $\text{f}^x$  和  $\text{f}^{14-x}$  电子构型的一对 +3 氧化态离子所显示的颜色是相同的或相近的, 即以  $\text{Gd}^{3+}$  离子为中心, 从  $\text{La}^{3+}$  到  $\text{Gd}^{3+}$  的颜色变化规律又在从  $\text{Gd}^{3+}$  到  $\text{Lu}^{3+}$  的过程中重现, 这就是 +3 氧化态镧系离子在颜色上的周期性变化。上述镧系离子的颜色都是由 f-f 电子跃迁所引起的。如果镧系元素处于高氧化态而配体又具有还原性的话, 就能产生配体到金属的电荷迁移跃迁。例如  $\text{Ce}^{(\text{IV})}(4\text{f}^0)$  的橙红色就是由负离子的电荷迁移跃迁引起的。一些 +2 氧化态的镧系离子, 即使与其他 +3 氧化态的镧系离子有相同的 4f 电子构型, 但颜色却不相似, 如  $\text{Sm}^{2+}(4\text{f}^6)$  呈浅红色,  $\text{Eu}^{2+}(4\text{f}^7)$  呈草黄色,  $\text{Yb}^{2+}(4\text{f}^{14})$  呈绿色等。

镧系元素易形成 +3 氧化态化合物, 它们的氧化物、氢氧化物、氟化物、碳酸盐和草酸盐都是难溶于水的, 硝酸盐的溶解度是中等程度的, 而卤化物则非常易溶于水, 其中  $\text{LnF}_3$  的溶解度小, 利用这一特征可以分离或鉴定  $\text{Ln}^{3+}$  离子。

将氢氧化物、草酸盐、碳酸盐、硝酸盐和硫酸盐等在空气中灼烧, 除 Ce、Pr 和 Tb 分别生成  $\text{CeO}_2$  (白色)、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (棕黑色) 和  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (暗棕色) 以外, 都可以制得氧化物 ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ )。

$\text{Ln}(\text{OH})_3$  的碱性随着  $\text{Ln}^{3+}$  离子半径的递减而有规律地减弱, 其碱性强度接近碱土金属氢氧化物的碱性。其溶解度随温度的升高而降低, 且比碱土金属氢氧化物的溶解度小得多。

镧系元素还能形成 +4 和 +2 氧化态化合物。只有 +4 氧化态铈在水溶液中最稳定的。在一定条件下,  $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  可以被还原为 +2 氧化态离子。它们同碱土金属的 +2 氧化态离子, 特别在某些性质上与  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  较为相似, 例如  $\text{EuSO}_4$  和  $\text{BaSO}_4$  的溶解度都很小, 而且是类质同晶体。

镧系元素与 d 区过渡元素相比, 在配位化学方面的差异, 表现得尤为明显。 $\text{Ln}^{3+}$  离子与配位体之间的相互作用以静电作用为主, 所形成的配位键主要是离子性的, 键的方向性很不明显, 稳定化能也很小, 因此镧系配合物的稳定性较低。一般来说,  $\text{Ln}^{3+}$  离子的配位能力比典型的过渡元素弱, 但由于离子电荷高, 因此配位

能力大于碱土金属离子。 $\text{Ln}^{3+}$  离子属于“硬酸”，优先同“硬碱”氟、氧配位原子成键，所以在水溶液中，以氮、硫或卤素( $\text{F}^-$  除外)作为配位原子的配体竞争不过水分子配体，它们的配合物必须在非水溶液中合成。只有强配体，特别是有螯合作用的强配体，才能与  $\text{Ln}^{3+}$  离子在水溶液中形成稳定的配合物。在  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  配离子中， $\text{NO}_3^-$  起双基配体的作用，配位氧原子在铈原子周围呈正二十面体的排布。 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  硝酸复盐是一种分析基准物。

## 14.2 锕系元素

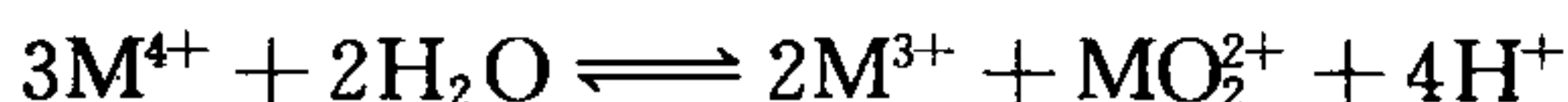
原子序数从 89 到 103 号元素，即从锕(Ac)到镭(Lw)的 15 种元素，称为锕系元素。它们都具有放射性。铀后面的 11 种元素是在 1940~1962 年，用人工核反应合成获得的，它们又称为超铀元素。

锕系元素的基态价电子构型中，轻锕系元素的成员(从 Th 到 Np)具有保持 d 电子的强烈倾向。锕系元素的离子半径也有与镧系收缩类似的“锕系收缩”现象。

锕系元素前半元素易显示高氧化态，如 Np 在固体化合物中显 +7 氧化态；而后一半元素易显低氧化态，如 No 有 +2 氧化态。

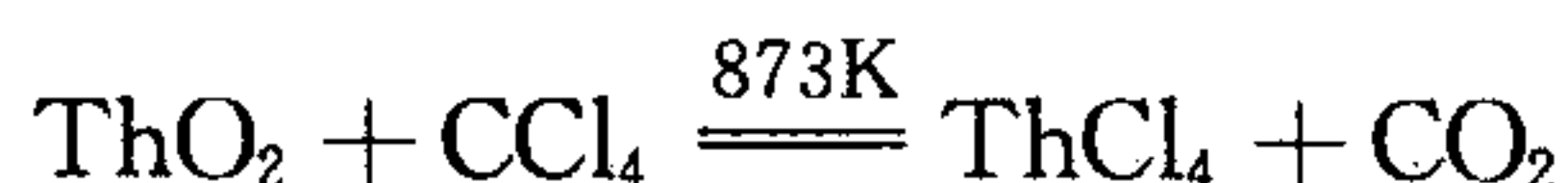
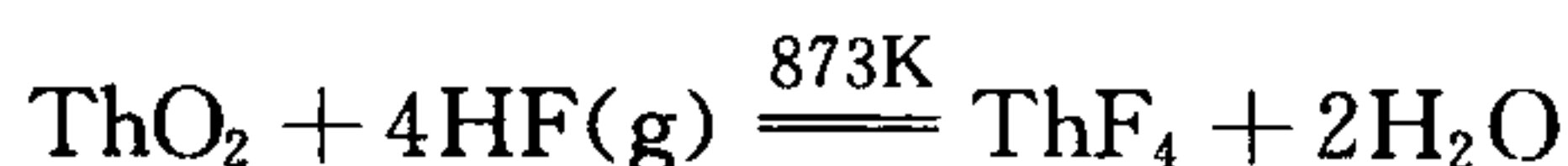
除  $\text{Ac}^{3+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 、 $\text{Pa}^{3+}$  和  $\text{Cm}^{3+}$  离子无色外，其余锕系元素离子均有颜色，如  $\text{U}^{3+}$  ( $5f^3$ ) 显淡红色，而镧系的  $\text{Nd}^{3+}$  ( $4f^3$ ) 也显淡红色，对镧系和锕系元素表现得十分相似。

从标准电极电势来看，Ac、U、Np、Pu、Am 和 Cm 等金属都有还原性。除了  $\text{No}^{2+}$  外，所有锕系  $\text{M}^{2+}(\text{aq})$  也都具有还原性。 $\text{MO}_2^{2+}$  的氧化性依 Am、Np、Pu、U 的顺序降低。锕系元素的 +4 和 +5 氧化态离子在溶液中会发生歧化反应



从歧化反应的平衡常数来看， $\text{U}^{4+}$ 、 $\text{Np}^{4+}$  和  $\text{NpO}_2^+$  不易发生歧化反应。

钍的最稳定氧化态是 +4， $\text{Th}^{4+}$  离子既能存在于固体中，又能存在于溶液中，重要的化合物有  $\text{ThO}_2$  和  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 。硝酸钍易溶于水、醇、酮和脂中， $\text{ThO}_2$  可以用来制备无水卤化物

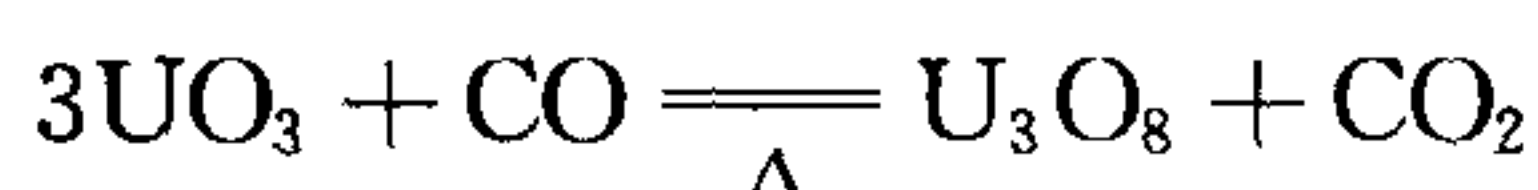
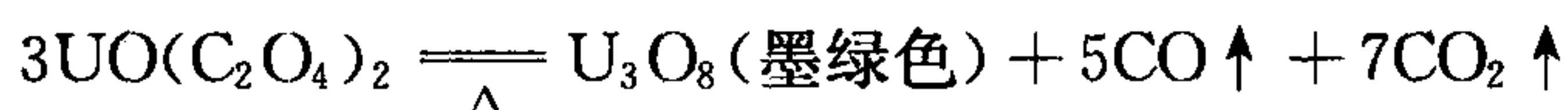
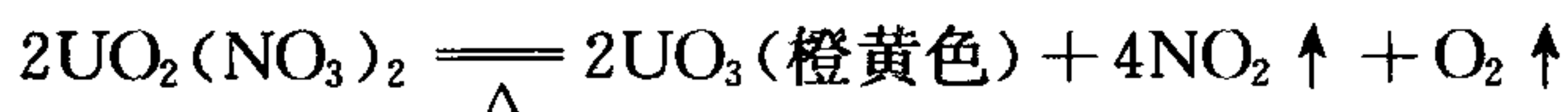


这些卤化物都是高熔点的白色晶体。除  $\text{ThF}_4$  外，其余钍的卤化物  $\text{ThX}_4$  都可在真空中于 773~873 K 条件下升华。 $\text{ThX}_4$  在潮湿空气中发生水解，生成  $\text{ThOX}_2$ 。



铀是一种活泼金属,能溶于酸,并能与氧气、卤素和氢气等单质反应。

铀的氧化物很复杂,常常是非化学计量地制备一些铀氧化物,其有关反应方程式如下

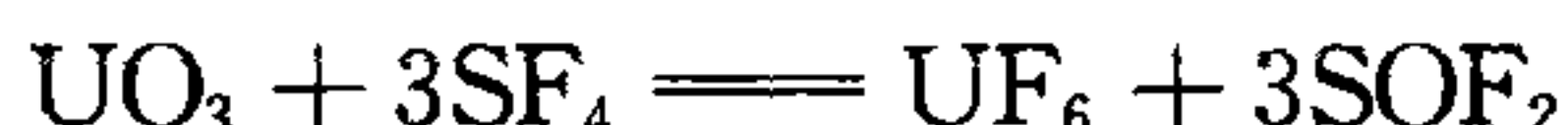


上述铀的氧化物都能溶于酸,生成铀酰离子  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_3$  具有两性,它能与碱反应生成  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

将  $\text{UO}_3$  溶于  $\text{NaOH}(\text{aq})$  或向  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$  中加入  $\text{NaOH}(\text{aq})$ , 可析出黄色的重铀酸钠( $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 加热脱水后得到无水盐, 称为“铀黄”。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  具有独特的八配位结构: 直线型的  $\text{UO}_2$  基垂直于 6 个配位氧原子组成的六边形平面, 有 4 个氧原子来自两个双基配体  $\text{NO}_3^-$  离子, 另 2 个氧原子来自水分子。

$\text{UF}_6$  由下面反应制得



$\text{UF}_6$  是一种强氧化剂, 具有挥发性, 遇水或水蒸气发生水解, 生成  $\text{UO}_2\text{F}_2$ 。利用  $^{238}\text{UF}_6$  和  $^{235}\text{UF}_6$  蒸气扩散速度的差别, 可使  $^{238}\text{U}$  和  $^{235}\text{U}$  分离, 达到富集核燃料  $^{235}\text{U}$  的目的。

### 14.3 核 化 学

原子核内除了有质子与质子间的静电排斥力外, 还存在一种具有很强引力性质的力——核力。在稳定的原子核中, 核力克服了质子之间静电斥力而使核子(中子、质子)得以紧紧地结合在核内。

原子核结合的紧密程度, 用核子的平均结合能的大小来表示, 其定义为:

$$\text{每个核子的平均结合能} = \frac{\text{原子核的结合能}}{\text{核子数}}$$

$$\text{其中原子核的结合能} = \left( \begin{array}{l} \text{组成原子核所有的中子和质子的静} \\ \text{质量之和减去原子核本身的静质量} \end{array} \right) \times \text{光速}^2$$

实现原子核的转变有两种方式: 一种是自发发生的核转变, 称为核衰变, 其形



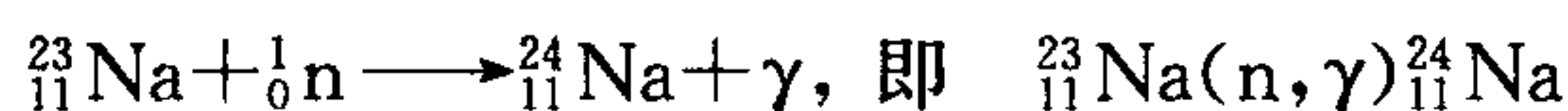
式有  $\alpha$  衰变,  $\beta^-$  衰变,  $\beta^+$  衰变或电子俘获,  $\gamma$  衰变等; 另一种是因受外因而引起的核转变, 称为诱导核反应。诱导核反应可以分成下面几类:

(1) 带电粒子轰击的核反应

用  $\alpha$  粒子轰击铍:  ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \longrightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$ , 这是  $(\alpha, n)$  反应, 可表示为  ${}^9_4\text{Be}(\alpha, n){}^{12}_6\text{C}$ ; 用加速的氘核轰击铍:  ${}^9_4\text{Be} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow {}^{10}_5\text{B} + {}^1_0\text{n}$ , 这是一个  $(D, n)$  反应。

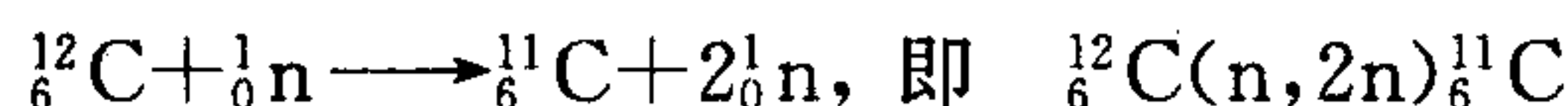
(2) 俘获中子的核反应

用慢中子(能量在  $\frac{1}{40} \sim 100$  eV) 和热中子(能量在  $\frac{1}{40}$  eV 以下) 作为轰击粒子, 可以发生  $(n, \gamma)$ ,  $(n, \alpha)$  等反应, 例如



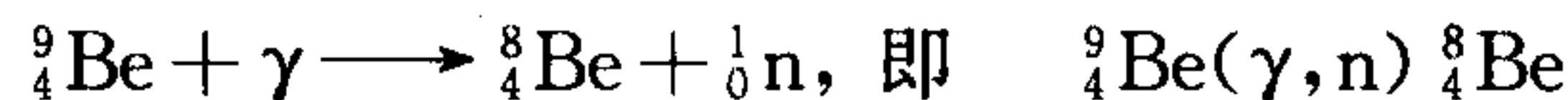
(3) 快中子轰击引起的核反应

用快中子(能量在 100 keV 以上) 作为轰击粒子, 也可以诱发核反应, 例如:



(4) 高能光子照射诱发核反应

高能量的  $\gamma$  射线可以诱发多种光致核反应, 例如



任何放射性元素的原子都不会一下子全部衰变掉。若  $N_0$  为原有核的数目,  $N$  为经过时间  $t$  之后剩余的核的数目, 则  $N = N_0 e^{-\lambda t}$ , 此式称为放射性衰变定律。 $\lambda$  为衰变常数, 它表示单位时间内每一个核衰变的几率。 $\lambda$  值越大的放射性同位素, 衰变得越快。

常用来标志放射性衰变快慢的是半衰期  $t_{1/2}$ 。将  $N/N_0 = \frac{1}{2}$  代入衰变定律表达式, 得

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

## 例 题

**【例 1】**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。

**解答** 由于镧系收缩, 钇( $\text{Y}^{3+}$ )离子半径落在铈( $\text{Er}^{3+}$ )的附近, 铈( $\text{Sc}^{3+}$ )离子半径接近镧( $\text{Lu}^{3+}$ ), 因而在自然界中 Sc、Y 常同镧系元素共生, 因此镧系元素以及在

化学性质上与其相近的钪、钇,共十七种元素总称稀土元素。

由于镧系收缩,  $\text{Eu}^{2+}$  离子与  $\text{Ca}^{2+}$  离子的大小相似,  $\text{Eu}^{2+}$  化合物的溶解度和晶体结构与  $\text{Ca}^{2+}$  的化合物相似, 虽然  $\text{Eu}^{2+}$  是比较强的还原剂, 但它在固态时变得稳定, 因此稀土矿中缺少铈化合物, 而在含钙的矿物中常发现高浓度的铈化合物。

**【例 2】**  $\text{Eu}$  和  $\text{Yb}$  在酸性介质中都具有还原性, 为什么它们比各自相邻的两种金属 ( $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ ); ( $\text{Tm}$ 、 $\text{Lu}$ ) 的还原性要弱一些?

**解答** 这是由于  $\text{Eu}$  和  $\text{Tb}$  在形成  $\text{M}^{3+}(\text{aq})$  时所需要的能量要比各自相邻的两种金属元素高的缘故。

**【例 3】** 为什么  $\text{Ce}^{(\text{IV})}$  在  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  等不同介质中, 其  $\varphi_{\text{Ce}^{(\text{IV})}/\text{Ce}^{3+}}^\ominus$  会有不同的值?

**解答** 这是由于  $\text{Ce}^{(\text{IV})}$  在  $\text{HClO}_4$  介质中不形成配离子, 而在  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等介质中都形成配离子, 这些配离子的稳定性不同, 导致溶液中游离的  $\text{Ce}^{(\text{IV})}$  浓度不同。

**【例 4】** 试写出二氧化铈溶于盐酸和硫酸的化学反应方程式。

**解答**

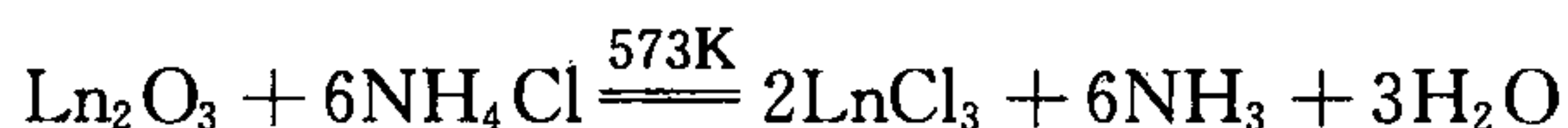


**【例 5】** 在镧系元素中, +3 氧化态是最稳定和最常见的。试解释之。

**解答** 镧系元素通常以 +3 氧化态最稳定, 这意味着它们形成化合物的化学结合能大于第一、二、三电离势之和, 足以形成 +3 价态, 但又不足以引起更进一步的电离, 这是因为 4f 电子的电离势随中心原子上的电荷的增加而很快增加以及 4f 轨道在高电荷时收缩, 致使与相邻的原子或离子轨道不能重叠成键, 因此镧系元素中更高氧化态不多见。

**【例 6】** 如何制备无水  $\text{LnCl}_3$ ?

**解答** 将  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体混合, 加热到 573K, 便发生如下反应



实际生成的是  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6$  或  $7$ )。为防止水合稀土卤化物在加热脱水时发生水解, 生产上一般采取以下两方面的措施:

(1) 在一定的真空度的减压条件下进行脱水, 不仅能降低脱水温度, 而且能及时将水蒸气抽出, 既能抑制水解, 又能加快脱水。

(2) 使用某些物质抑制水解, 常用氯化氢气流或者掺入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体。

**【例 7】** 为什么镧系元素中前半元素在化合物中易显示高氧化态, 而后一半

元素在化合物中易显低氧化态?

**解答** 这是因为在镧系前半元素中的 5f 电子与核的作用比镧系元素的 4f 电子与核的作用弱,因而不仅可以把 6d 和 7s 轨道上的电子作为价电子给出,而且也可以把 5f 轨道上的电子作为价电子参与成键,形成高价稳定态。随着原子序数的递增,核电荷增加,5f 电子与核间作用增强,5f 能级趋于稳定,5f 电子不易失去,这样就使得镧系后半元素易显低氧化态。

**【例 8】**下表是 U 的各氧化态和 H<sub>2</sub>O 作为还原剂时的标准电极电势,作出在酸性溶液中铀的莱脱莫尔电势图并预测哪些氧化态最稳定,哪些氧化态不稳定,说明其不稳定的原因。

电极反应	$\varphi^{\ominus}$ (V)
$U^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow U$	-1.789
$U^{4+} + e^{-} \longrightarrow U^{3+}$	-0.607
$UO_2^{+} + 4H^{+} + e^{-} \longrightarrow U^{4+} + 2H_2O$	0.62
$UO_2^{2+} + e^{-} \longrightarrow UO_2^{+}$	0.05
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2O$	1.23

**解答** 铀的电势图为



铀的+4 和+6 氧化态稳定,其中 U<sup>4+</sup> 更稳定,因为它被氧化或被还原的倾向小。

铀的零、+3、+5 氧化态都不稳定,因为 U<sup>0</sup>、U<sup>3+</sup> 都能被 H<sup>+</sup> 离子氧化,UO<sub>2</sub><sup>+</sup> 在酸性条件下发生歧化,生成 U<sup>4+</sup> 和 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>。

**【例 9】**<sup>90</sup>Sr 的半衰期为 29 年,试求(1)<sup>90</sup>Sr 的蜕变速率常数;(2)100 年后<sup>90</sup>Sr 还剩多少?

**解答** (1)由  $t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$  得

$$\lambda = 0.693/29 = 0.0239 \text{ 年}^{-1}$$

(2) 由  $N = N_0 e^{-\lambda t}$ , 得

$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t$$

100 年后,

$$\lg \frac{N_0}{N} = \frac{0.0239 \times 100}{2.303} = 1.0378$$

解得:

$$\frac{N}{N_0} = 0.0917$$

即 100 年后<sup>90</sup>Sr 还剩下 9.17%。

**【例 10】**低氧化态的过渡金属可与一氧化碳生成多种羰基配合物,你认为镧系元素的羰基配合物稳定吗? 试说明理由。

**解答** 镧系元素的羰基配合物是不稳定的。因为一氧化碳是一种  $\sigma$  给予体特征比较差的配体,所以 CO 称为弱的  $\sigma$  电子给予体。过渡金属羰基配合物的稳定性是由金属的  $d\pi$  轨道上的电子反馈到一氧化碳配体的空的  $\pi^*$  反键轨道,形成反馈  $\pi$  键决定的。这是过渡元素为什么要取低氧化态以保证有更多的  $d\pi$  电子的原因。但是在镧系元素中,4f 轨道被外层轨道屏蔽得很好,以致不可能使 4f 上的电子发生有效的反馈  $\pi$  键,因此一氧化碳与镧系元素不可能形成稳定的羰基配合物。

## 习 题

### 一、选择题

1. 在下列不同介质中,  $\varphi_{\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus}$  值最大的是( )。  
(A) HCl(1 mol·dm<sup>-3</sup>) (B) HNO<sub>3</sub>(1 mol·dm<sup>-3</sup>)  
(C) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1 mol·dm<sup>-3</sup>) (D) HClO<sub>4</sub>(1 mol·dm<sup>-3</sup>)
2. CeCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 在 823K 时加热,水解的最后产物是( )。  
(A) CeO<sub>2</sub> (B) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) CeCl<sub>3</sub> (D) CeOCl
3. 下列各元素中,人造元素为( )。  
(A) Sm (B) Cm (C) Sc (D) Ac
4. 下列离子中,最不易水解的是( )。  
(A) Sn<sup>4+</sup> (B) Ti<sup>4+</sup> (C) Ce<sup>4+</sup> (D) Th<sup>4+</sup>
5. 在 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 中,铀的配位数为( )。  
(A) 4 (B) 6 (C) 8 (D) 10
6. 下列氢氧化物中,碱性最强的是( )。  
(A) Sc(OH)<sub>3</sub> (B) La(OH)<sub>3</sub> (C) Sm(OH)<sub>3</sub> (D) Ce(OH)<sub>3</sub>
7. 被称为镧系元素的下列说法中,正确的是( )。  
(A) 从 51 到 65 号元素 (B) 从 56 到 70 号元素  
(C) 从 57 到 71 号元素 (D) 从 58 到 72 号元素
8. Pr<sup>3+</sup> 的水合离子的颜色为( )。  
(A) 黄色 (B) 绿色 (C) 橙色 (D) 紫色
9. 下列元素的正三价离子的半径由大到小的正确排列顺序为( )。



- (A) Pm、Pr、Tb、Er (B) Tb、Pm、Er、Pr  
(C) Pr、Pm、Tb、Er (D) Tb、Pr、Pm、Er
10. 下列元素中,5f壳层是半充满的+3价离子的是( )。  
(A) Am (B) Bk (C) Cm (D) Pu
11. 下列元素中超铀元素为( )。  
(A) Pm (B) Pt (C) Pu (D) Pd
12. 下列  $\text{MO}_2^{2+}$  离子中,氧化性最弱的是( )。  
(A)  $\text{AmO}_2^{2+}$  (B)  $\text{UO}_2^{2+}$  (C)  $\text{NpO}_2^{2+}$  (D)  $\text{PuO}_2^{2+}$
13. 下列离子中,歧化反应倾向最小的是( )。  
(A)  $\text{NpO}_2^+$  (B)  $\text{UO}_2^+$  (C)  $\text{PuO}_2^+$  (D)  $\text{Am}^{4+}$
14. 下列核反应中,正确的是( )。  
(A)  $^{14}\text{N}(\alpha, n)^{17}\text{O}$  (B)  $^{14}\text{N}(n, p)^{15}\text{C}$   
(C)  $^{232}\text{Th}(n, \beta^-)^{234}\text{Pa}$  (D)  $^{27}\text{Al}(\alpha, n)^{30}\text{P}$
15. 下列核反应中,不正确的是( )。  
(A)  $^2\text{H}(^2\text{H}, n)^3\text{He}$  (B)  $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$   
(C)  $^{44}\text{Ca}(p, n)^{45}\text{Sc}$  (D)  $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$
16. 某一放射性系列,从 $^{238}\text{U}$ 开始,经过 $\alpha$ 衰变和 $\beta^-$ 放射后,得到 $^{206}\text{Pb}$ ,则放射出 $\alpha$ 粒子的总数为( )。  
(A) 5 (B) 6 (C) 7 (D) 8
17. 某放射性物质衰变20%需要15天,此物质的半衰期的天数是( )。  
(A) 67 (B) 38 (C) 47 (D) 65
18. 下列配合物中,具有最大配位数的配合物为( )。  
(A)  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (B)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$   
(C)  $\text{Y}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (D)  $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 二、填空题

- 铀最稳定的氧化态为\_\_\_\_\_价,在酸性溶液中的离子形式为\_\_\_\_\_,其颜色为\_\_\_\_\_,其次较稳定的价态为\_\_\_\_\_价,酸性溶液中离子形式为\_\_\_\_\_。
- +3氧化态轻稀土离子( $\text{Ln}^{3+}$ )和二苯基-18-冠-6( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ )生成的 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 型螯合物中,配位原子是\_\_\_\_\_原子, $\text{Ln}^{3+}$ 周围共有\_\_\_\_\_个\_\_\_\_\_元环,配合物中 $\text{Ln}^{3+}$ 的配位数是\_\_\_\_\_。
- 1941年Anderson用中子轰击 $^{196}_{80}\text{Hg}$ 和 $^{198}_{80}\text{Hg}$ ,实现了把廉价的金属转变成金的梦想。前者形成了稳定的 $^{197}_{79}\text{Au}$ ,后者形成的核发生 $\beta$ 衰变后得到 $^{199}_{80}\text{Hg}$ 。这些

- 变化过程中有关的核反应式为\_\_\_\_\_。
- $^{60}\text{Co}$  广泛用于癌症治疗,其半衰期为 5.26 年,则衰变速率常数为\_\_\_\_\_。某医院购得 20 mg 该同位素,十年后剩余\_\_\_\_\_ mg。
  - 在核反应堆中,石墨的作用是\_\_\_\_\_,用 $^{12}_6\text{C}$  轰击 $^{249}_{98}\text{Cf}$ ,产生含 153 个中子的 104 号元素,其核反应方程式为\_\_\_\_\_。
  - 所有地球上现存的重元素( $Z > 81$ )的天然放射性同位素组成了三个天然放射系,它们是\_\_\_\_\_系、\_\_\_\_\_系和\_\_\_\_\_系。
  - 根据已有知识来推论,如果按照每一周期末尾应有一个类似稀有气体的元素来推算,稀有气体的原子序数和每周期的元素数的关系式为\_\_\_\_\_。
  - 确定在下面各情况下产生的核:
 

(1) $^{96}_{42}\text{Mo}(\text{D}, \text{n})$ _____	(2) _____ $(\alpha, 2\text{n})^{211}_{85}\text{At}$
(3) $^{10}_5\text{B}(\text{n}, \gamma)$ _____	(4) $^{45}_{21}\text{Sc}(\text{n}, \text{p})$ _____
  - 实践指出对于原子序数比较小的元素( $Z \leq 20$ ),最稳定的核应满足的条件是\_\_\_\_\_,最重的稳定的原子核内,中子数  $n$  与质子数  $p$  的比值( $n/p$ )约等于\_\_\_\_\_,超过此值,原子核就要\_\_\_\_\_。
  - 原则上有两种方法可以从元素的核得到能量:一是\_\_\_\_\_,它是\_\_\_\_\_的过程;二是\_\_\_\_\_,它是\_\_\_\_\_的过程。

### 三、问题与计算

- 已知碱性介质中,铀的部分电势图为



试求:  $\text{U}(\text{OH})_4$ 、 $\text{U}(\text{OH})_3$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$ 。

- $\text{LaCl}_3$  常见水合物有  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 试设计实验方案从  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  制备和无水  $\text{LaCl}_3$ 。
- 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 细心加热可得到橙黄色 D。将 D 溶于氢氧化钠溶液, 可析出黄色晶体 E。E 加热脱水后可作黄色颜料 F。根据以上实验事实, 试写出 A~F 物质的化学式。写出有关反应方程式。
- 已知铀的电极电势图为



(1) 作出铀的氧化态图(OSD)[在 OSD 中, 用  $VE$  (当量电势) 对氧化数作图;  $VE$  由还原反应定义:  $\text{U}^{n+} + ne^- \xrightarrow{\varphi^\ominus} \text{U}$ ,  $VE = n\varphi^\ominus$ ]

- (2)根据氧化态图回答下列问题:(假设所有体系的酸度均为 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )
- U的哪种氧化态最稳定?
  - 哪些氧化态将发生歧化?写出相应的歧化反应方程式。
  - 哪些离子在空气中不稳定? ( $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = +1.23 \text{ V}$ )
  - $\text{Cl}_2$ 能把 $\text{U}^{3+}$ 离子氧化到何种氧化态? ( $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus = +1.36 \text{ V}$ )
5. 已知 $\text{Fe}(\text{OH})_3:K_{\text{sp}}=1.1\times 10^{36}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_4:K_{\text{sp}}\approx 1.0\times 10^{-50}$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_4:K_{\text{sp}}\approx 1.0\times 10^{-50}$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_3:K_{\text{sp}}\approx 1.0\times 10^{-19}\sim 1.0\times 10^{-24}$
- 试拟定一个采用常规试剂(酸、碱、盐)和常规方法,从含 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$ 及氯化稀土( $\text{RECl}_3$ )溶液中分离制备无水 $\text{CeCl}_3$ 的方案。
6.  $^{131}\text{I}$ 是碘的一种放射性同位素(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。 $^{131}\text{I}$ 的衰变速率常数 $k$ 是 $9.93\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。试回答下列问题:
- 写出 $^{131}\text{I}$ 的衰变反应式。
  - 计算 $^{131}\text{I}$ 的半衰期(以天为单位)。
  - 计算 $^{131}\text{I}$ 样品的活性降低到原值的30%所需要的时间(以天为单位)。
  - 已知盖格计数器能够检出的活性的数量级为 $10^{-4} \mu\text{Ci}$ (微居里)。试计算用这种计数器能够检出的 $^{131}\text{I}$ 的最小质量(以克为单位)。已知:1 Ci(居里)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。
7. 1911年居里夫人制备的第一个国际标准镭源 $^{226}\text{Ra}$ 的质量为16.74 mg。到1922年底,此镭源还有多少毫克 $^{226}\text{Ra}$ ? 平均每年减少多少毫克? $^{226}\text{Ra}$ 的半衰期 $t_{1/2}=1602 \text{ a}$ 。
8. 试由质量数和电荷数的变化说明:
- $^{238}\text{U}$ 原子核经连续衰变生成 $^{206}\text{Pb}$ 时,发射多少个 $\alpha$ 粒子和 $\beta$ 粒子?
  - $^{237}\text{Np}$ 原子核经连续衰变生成 $^{209}\text{Bi}$ 时,发射多少个 $\alpha$ 粒子和 $\beta$ 粒子?
  - $^{217}\text{At}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{223}\text{Fr}$ 、 $^{234}\text{Th}$ 、 $^{218}\text{Po}$ 、 $^{210}\text{Po}$ 和 $^{213}\text{Bi}$ 各属哪个放射系? 起始核各经多少次 $\alpha$ 、 $\beta$ 衰变才生成这些核素?

## 习题参考答案

一、1. (D); 2. (A); 3. (B); 4. (D); 5. (C); 6. (B); 7. (C); 8. (B); 9. (C);  
10. (C); 11. (C); 12. (B); 13. (A); 14. (D); 15. (C); 16. (D); 17. (C); 18. (B)。

二、1. +6,  $\text{UO}_2^{2+}$ , 黄色, +4,  $\text{U}^{4+}$ 。

2. 氧, 六, 五, 六。





(2)(a)  $U^{4+}$ ; (b)  $UO_2^+$ ;  $2UO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons U^{4+} + UO_2^{2+} + 2H_2O$ ; (c)  $U^{3+}$ ;  $U^{4+}$ ;  $UO_2^+$ ; (d)  $Cl_2$  能把  $U^{3+}$  离子氧化到  $U(VI)$ 。

5. (1) 用  $NH_3 \cdot H_2O$  调  $pH=4\sim 5$ , 使  $Fe^{3+}$ 、 $Th^{4+}$  生成氢氧化物沉淀; (2) 用  $NaOH$  调  $pH \approx 8$ , 使混合稀土生成  $Ln(OH)_3$  析出; (3) 用  $H_2O_2$  或氧气氧化  $Ce(OH)_3$  使之生成  $Ce(OH)_4$ ; (4) 用稀硝酸溶去其他稀土氢氧化物  $Ln(OH)_3$ , 由于  $Ce(OH)_4$  的溶度积极小而不溶; (5) 用  $H_2O_2$  和盐酸还原  $Ce(OH)_4$  生成  $CeCl_3$  溶液, 通  $HCl$  至饱和, 使之成为水合氯化物晶体析出; (6) 加  $NH_4Cl$  于  $CeCl_3 \cdot nH_2O$  中, 共热脱水(或在  $HCl$  气氛中脱水), 即可制备无水  $CeCl_3$ 。

6. (1)  $^{131}I = ^{131}Xe + e^-$ ; (2)  $t_{1/2} = 8.08 \text{ d}$ ; (3)  $t = 14.03 \text{ d}$ ; (4)  $8.06 \times 10^{-16} \text{ g}$ 。

7.  $16.2 \text{ mg}$ ,  $\lambda = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

8. (1)  $8\alpha, 6\beta$ ; (2)  $7\alpha, 4\beta$ ;

(3)

4n+1 系		4n+2 系			4n+3 系	
$^{217}\text{At}$	$^{213}\text{Bi}$	$^{234}\text{Th}$	$^{218}\text{Po}$	$^{210}\text{Po}$	$^{223}\text{Fr}$	$^{207}\text{Pb}$
$5\alpha, 2\beta$	$6\alpha, 2\beta$	$\alpha$	$5\alpha, 3\beta$	$7\alpha, 6\beta$	$3\alpha, 1\beta$	$7\alpha, 4\beta$

# 附录 1 中国科学院—中国科学技术大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试 无机化学试题及参考答案

## 一、选择题(共 30 分,每题 2 分,每题只有一个正确的答案)

1. 下列盐在水中的溶解度最小的是 ( )  
(A) LiI (B) NaI (C) KI (D) CsI
2. 在 NaOH(aq)中,白磷发生歧化反应,氧化剂占该物质的物质的量的分数为 ( )  
(A) 25% (B) 50% (C) 75% (D) 80%
3. 下列多酸阴离子结构中,部分含有平面三角形结构单元的是 ( )  
(A)  $B_4O_7^{2-}$  (B)  $(PO_3)_n^{n-}$  (C)  $Si_2O_7^{6-}$  (D)  $S_2O_7^{2-}$
4. 下列氢化物中,最易水解的是 ( )  
(A)  $B_2H_6$  (B)  $CH_4$  (C)  $NH_3$  (D)  $N_2H_4$
5. 向下列溶液加入  $AgNO_3(aq)$ ,析出黑色沉淀的是 ( )  
(A)  $H_3PO_4$  (B)  $NaH_2PO_4$  (C)  $H_3PO_2$  (D)  $Na_2H_2P_2O_7$
6. 向盛有  $Br^-$ 、 $I^-$  混合液及  $CCl_4(l)$  的试管中逐滴加入氯水,在  $CCl_4$  层中可观察到的现象为 ( )  
(A) 先出现紫色,随后变黄色  
(B) 先出现黄色,随后出现紫色  
(C) 先出现紫色,随后出现黄色,再变成无色  
(D) 先出现紫色,随后变无色,最后出现黄色
7. 根据 EAN 规则,下列物种中稳定性最差的是 ( )  
(A)  $Fe(CO)_2(NO)_2$  (B)  $Ni(CO)_2(NO)$   
(C)  $Mn(CO)(NO)_3$  (D)  $Co(CO)_3(NO)$
8. 下列各配离子中,具有顺磁性的是 ( )  
(A)  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  (B)  $[NiCl_4]^{2-}$  (C)  $[PtCl_4]^{2-}$  (D)  $[PtCl_6]^{2-}$
9. 下列各氧化态的含氧酸中,酸性最强的是 ( )  
(A) Ti(IV) (B) V(V) (C) Cr(VI) (D) Mn(VII)
10. 下列配合物中, $CO_3^{2-}$  最有可能作为双齿配体的是 ( )

- (A)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$  (B)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^+$   
 (C)  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{NH}_3)\text{CO}_3]$  (D)  $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{CO}_3]^{2+}$
11. 下列各氧化物中,金属的原子轨道中不存在单电子的是 ( )  
 (A)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (B)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (C)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (D)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$
12. 根据原子的核外电子排布与原子序数的关系,第九周期最后一个元素的原子序数为 ( )  
 (A) 168 (B) 200 (C) 218 (D) 240
13. 在  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  中,铬元素与氧元素的合理的氧化数分别为 ( )  
 (A) +11, -2 (B) +6, -2, -1 (C) +5, -1 (D) +8, -2, -1
14. 下列各分子中,属于平面三角形几何构型的是 ( )  
 (A)  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (B)  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  (C)  $\text{ClF}_3$  (D)  $\text{XeOF}_2$
15. 下列各金属制容器中,能用来贮存汞的容器为 ( )  
 (A) 铁制 (B) 铅制 (C) 铜制 (D) 锌制

## 二、填空题(共 20 分,每空 1 分)

1. 按照晶体场理论,在晶体场中  $(n-1)d$  轨道的分裂能大小主要由配合物中配体的 ① 和 ②、中心体的 ③ 和  $d$  轨道的 ④ 来决定的。在  $\text{O}_h$  场中,五个简并的  $d$  轨道分裂成 ⑤ 组,分别用符号 ⑥ 来表示。对于  $d^6$  电子构型的配合物在  $\text{O}_h$  强场中,  $\text{CFSE} = \text{⑦ } Dq$ , 在  $\text{O}_h$  弱场中,  $\text{CFSE} = \text{⑧ } Dq$  (不考虑电子成对能  $p$ )。对于下列不同的晶体场,五个简并的  $d$  轨道分裂的情况为:在平面四方场中分裂成 ⑨ 组,在三角双锥场中分裂成 ⑩ 组,在四方锥场中分裂成 ⑪ 组,在立方体场中分裂成 ⑫ 组。 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$  的四配位配合物的一般为 ⑬ 几何构型。
2. 在低温下,碱金属的液氨稀溶液呈蓝色,这是由于液氨溶液中存在 ⑭。该溶液在物理性质上表现为 ⑮ (填顺或反)磁性和 ⑯ (填导或不导)电性。在化学性质上表现为 ⑰ 性。随着碱金属的液氨溶液浓度的增加,在磁性质上表现出 ⑱,其原因是 ⑲。在  $50\sim 60^\circ\text{C}$  下,金属锂与液态的甲基胺反应,除生成气体外,生成另一种物质的分子式为 ⑳。

## 三、正确书写下列反应的离子方程式(共 15 分,每小题 3 分)

- 在酸性溶液中,过量  $\text{KIO}_3(\text{aq})$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$  反应。
- $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s})$  溶于盐酸中。
- 在  $\text{SO}_2(\text{l})$  中加入金属铁与  $\text{SOCl}_2$ 。
- 氢氧化铅(II)溶于过量的  $\text{NaOH}(\text{aq})$  后的物种与  $\text{NaOCl}(\text{aq})$  反应。

5. 向废定影液中通入硫化氢气体。( $K_{a_2, H_2S_2O_3} = 2.5 \times 10^{-2}$ )

四、正确画出下列物种的结构式(共 15 分, 每小题 3 分)

1.  $Co(ox)_3^{3-}$  (立体异构)      2.  $[B_2O_4(OH)_4]^{2-}$       3.  $(NSF)_3$       4. NaCl 晶胞

5.  $Al_2(CH_3)_6$

五、回答下列问题(共 20 分, 每小题 4 分)

1. 用  $Na_2CO_3(aq)$  与  $CoSO_4(aq)$  反应制备  $CoCO_3$ , 经 XRD 分析, 产品中有  $Co_3O_4$  杂相存在, 试解释之。

(已知  $K_{sp, CoCO_3} = 1.4 \times 10^{-13}$      $K_{sp, Co(OH)_2} = 1.6 \times 10^{-15}$ )

2.  $K_2Cr_2O_7$  饱和溶液中缓慢加入浓硫酸并加热到  $200^\circ C$  时, 发现溶液呈蓝绿色, 经检查反应过程中溶液并无还原剂存在。试解释原因。

3. 请列出  $SOBr_2$ 、 $SOCl_2$ 、 $SOF_2$  系列化合物中 S—O 键长的大小顺序并解释之。

4.  $AlF_3(s)$  难溶于  $HF(l)$  中, 但当  $NaF$  加到  $HF(l)$  中,  $AlF_3$  就可以溶解, 然而再把  $BF_3$  加入  $AlF_3$  的  $NaF - HF(l)$  的溶液中,  $AlF_3$  又沉淀出来。试解释之。

5.  $Pd(PF_3)_2Cl_2$  比  $Pd(NH_3)_2Cl_2$  稳定得多, 而  $F_3BNH_3$  比  $F_3BPF_3$  稳定得多, 试解释之。

六、推断题(共 20 分)

某金属氯化物的浓溶液(A)呈黄褐色, 加水稀释过程中溶液颜色逐渐变成绿色, 再变成蓝色溶液(B)。向(B)中加入  $NaOH(aq)$ , 生成蓝色沉淀(C)。在(C)中加入浓氨水, 生成深蓝色溶液(D)。向(D)的浓溶液中通入  $SO_2$  气体, 会析出白色沉淀(E)。(E)中  $Cu : S : N$ (原子个数比) = 1 : 1 : 1, 结构分析显示(E)呈反磁性, (E)晶体中有呈三角锥型和正四面体几何构型的物种。(E)与足量  $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的硫酸混合微热, 生成沉淀(F)、气体(G)和溶液(H)。请回答下列问题:

1. 写出(A)~(H)的化学式(分子式或离子式)

2. 写出(D)与  $SO_2(g)$  的微酸性溶液反应的离子方程式

3. 写出(E)与  $H_2SO_4(aq)$  ( $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 反应的离子方程式

七、计算题(共 30 分, 每小题 10 分)

1. (1) 当  $pH = 0$  时,  $\varphi_{N_2/N_2H_5^+}^\ominus = -0.23 \text{ V}$ , 试求  $pH = 14$  的  $\varphi_{N_2/N_2H_4}^\ominus$ 。

已知  $N_2H_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq) + OH^-(aq)$

$$K_1^\ominus = 3.0 \times 10^{-6}$$

$N_2H_5^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons N_2H_6^{2+}(aq) + OH^-(aq)$

$$K_2^\ominus = 7.0 \times 10^{-15}$$

(2) 已知  $\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\ominus = +0.771 \text{ V}$ ,  $\varphi_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^\ominus = +0.358 \text{ V}$ ,  $K_{f, Fe(CN)_6^{4-}} = 1.0 \times 10^{35}$ ,



试求  $K_f, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 。

2. 已知

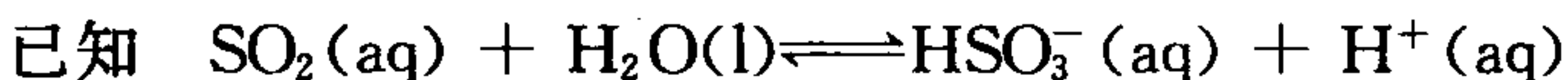
键型	N—N	N≡N	O=O	O—H	N—H	O—O
键能(kJ·mol <sup>-1</sup> )	159	943.5	498	464	398	142

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, \text{N}_2\text{H}_4(\text{l})}^\ominus = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})}^\ominus = 51.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

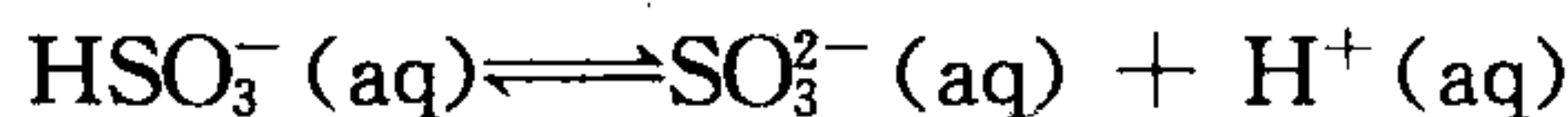
(1) 列出计算反应  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的反应热的热力学循环图。

(2) 试求  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的反应热。

3. 所谓“酸雨”(Acid rain)是指大气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  被氧化成的  $\text{SO}_3$  和  $\text{NO}_2$  分别与水反应生成硫酸和硝酸,使雨水的 pH 为 4.5,最低可达 1.7。



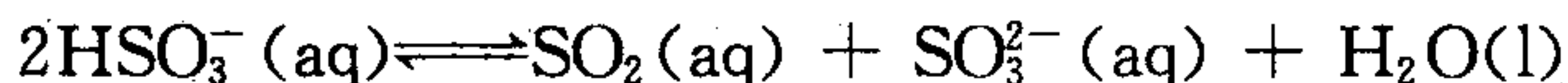
$$K_{\text{a}_1} = 10^{-1.92}$$



$$K_{\text{a}_2} = 10^{-7.18}$$

(1) 计算含  $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  亚硫酸钠水溶液中的氢离子浓度。

(2) 在亚硫酸氢钠水溶液中存在如下的主要平衡



(a) 试计算该反应的平衡常数。

(b) 若只考虑此平衡,计算  $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  亚硫酸钠水溶液中的二氧化硫浓度。

(3) 已知  $K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{SO}_3} = 10^{-13.87}$ ,  $K_{\text{sp}, \text{CaSO}_3} = 10^{-7.17}$ , 试求下列反应的平衡常数:



## 参 考 答 案

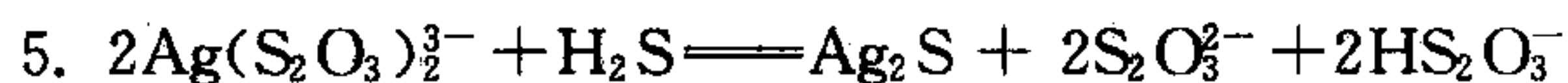
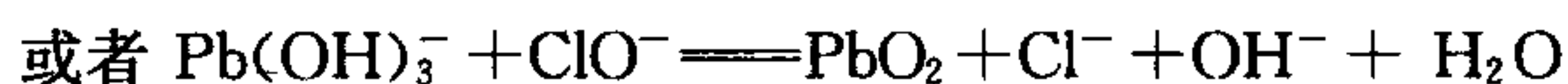
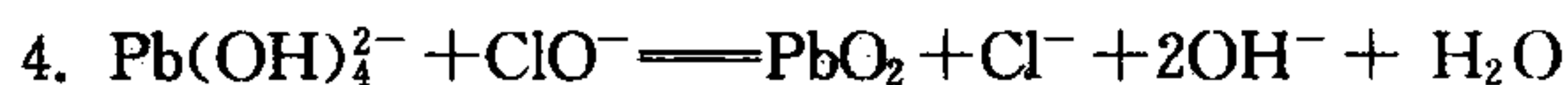
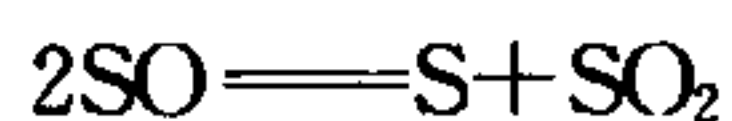
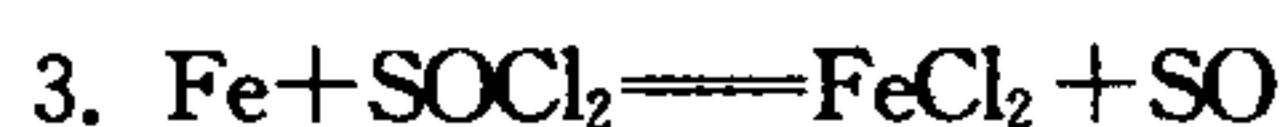
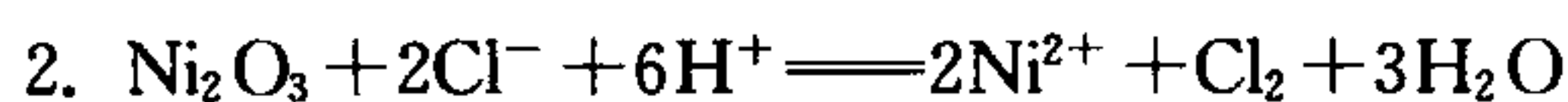
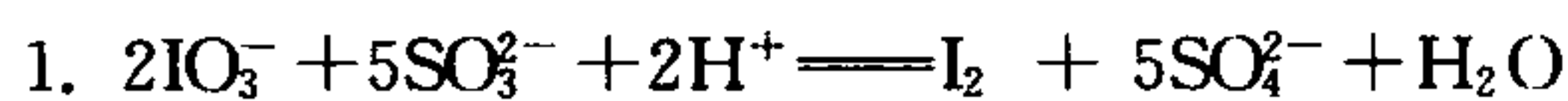
一、选择题(共 30 分,每小题 2 分)

1. (D) 2. (A) 3. (A) 4. (A) 5. (C) 6. (D) 7. (B) 8. (B) 9. (D)  
10. (A) 11. (B) 12. (C) 13. (B) 14. (B) 15. (A)

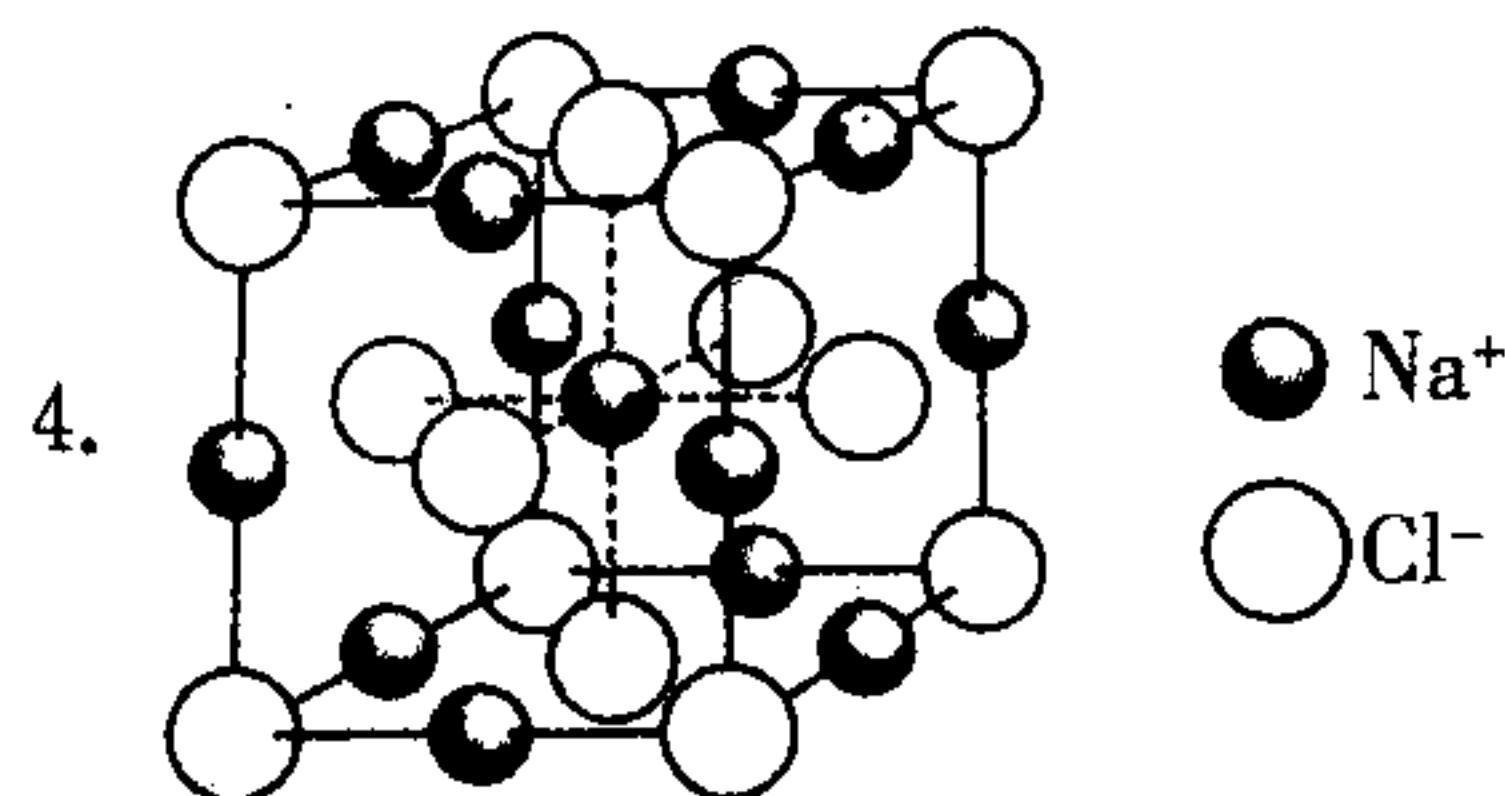
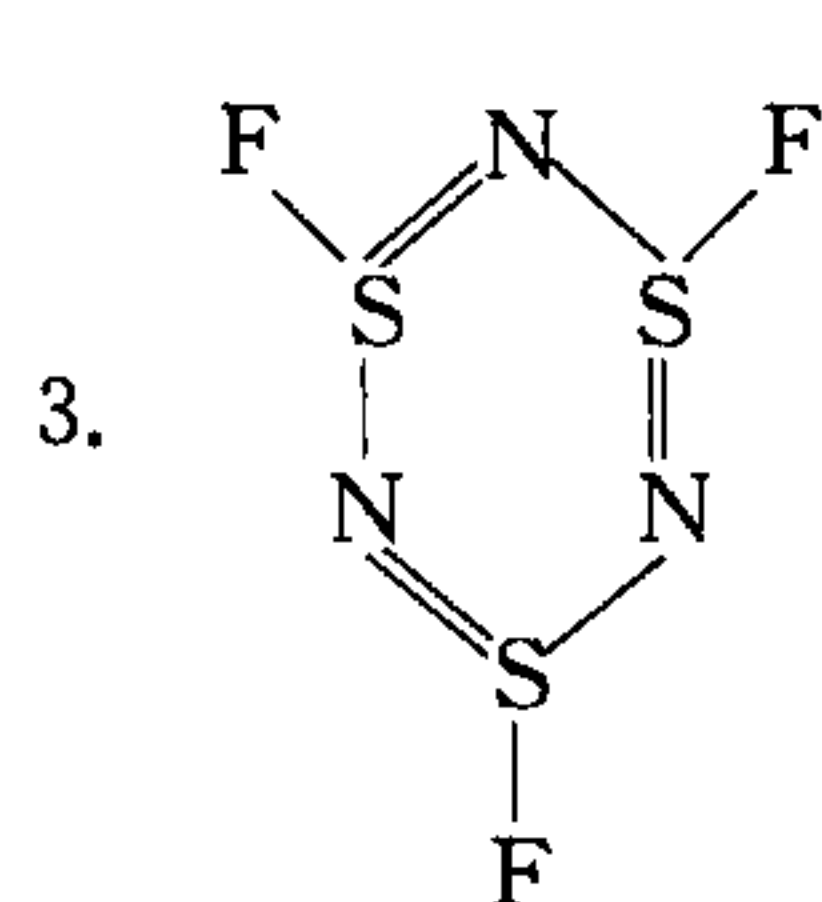
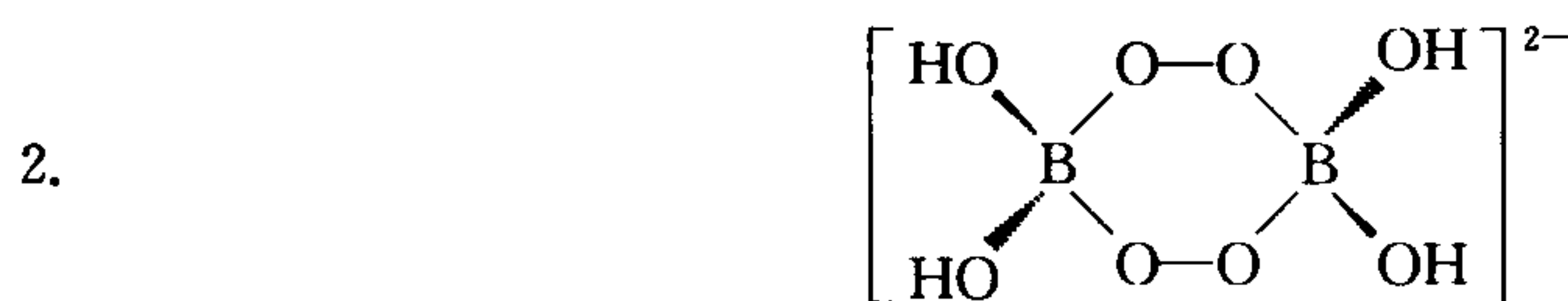
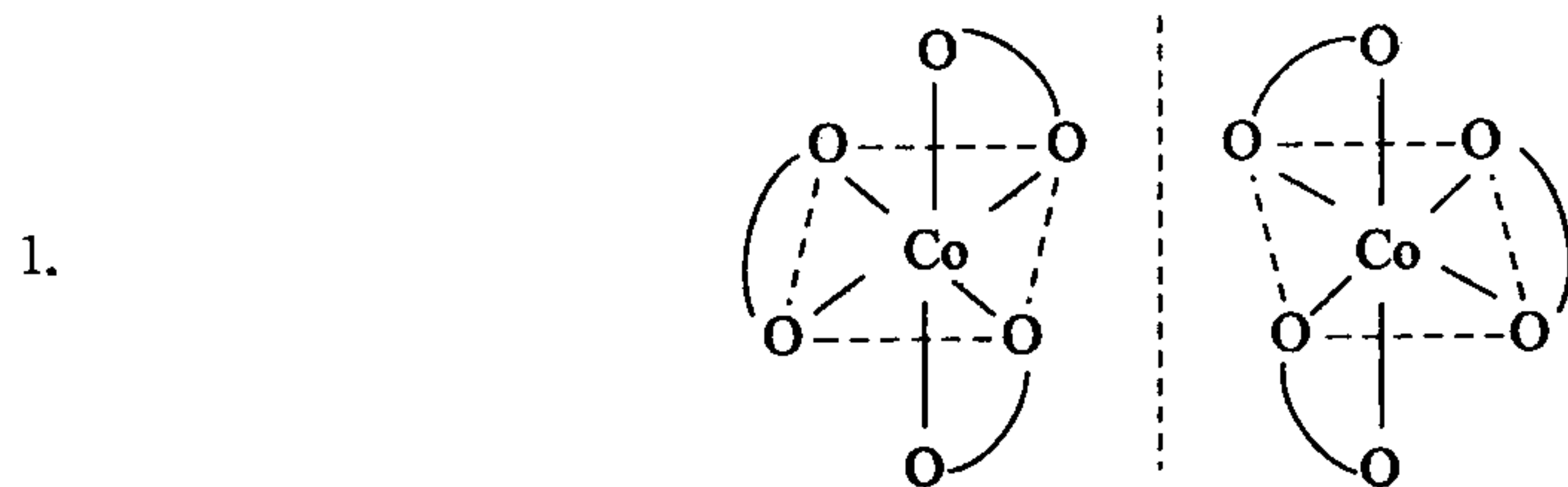
二、填空题(共 20 分,每空 1 分)

1. ①数目,②空间几何构型,③电荷,④主量子数( $n$ ),⑤两(二),⑥ $t_{2g}$ ,  $e_g$ ,⑦-24,⑧-4,⑨四,⑩三,⑪四,⑫两,⑬平面四方  
2. ⑭溶剂合电子(或氨合电子),⑮顺,⑯导,⑰还原,⑱顺磁性降低,⑲氨合电子对的形成,减少了单电子数。⑳ $\text{LiCH}_3\text{NH}$ (或  $\text{Li}[\text{CH}_3\text{NH}]$ )

三、(共 15 分,每小题 3 分,主要产物写对给 2 分,配平 1 分)

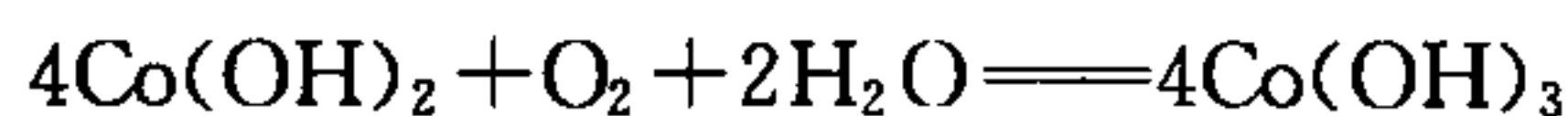


四、(共 15 分,每小题 3 分)



五、(共 20 分,每小题 4 分)

1. 解答:  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  与  $\text{CoSO}_4(\text{aq})$  反应除了生成  $\text{CoCO}_3$  之外,还能生成  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  不稳定,易被氧化成  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,



当  $\text{Co}(\text{OH})_2$  与  $\text{Co}(\text{OH})_3$  混合物热时,就会有  $\text{Co}_3\text{O}_4$  生成。

2. 解答:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  饱和溶液与浓硫酸作用时,生成  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  热稳定性差,加热到  $200^\circ\text{C}$  就分解成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  并放出  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  溶于硫酸形成  $\text{Cr}^{3+}$  离子而使溶液呈蓝绿色。

3. 解答: 在  $\text{SOBr}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$  和  $\text{SOF}_2$  系列化合物中, S—O 键长由小到大的顺序为  $\text{SOF}_2 < \text{SOCl}_2 < \text{SOBr}_2$ 。

对于  $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{X} \end{array}$  而言, S—O 键除了  $\text{S} \rightarrow \text{O}$  的  $\sigma$  配键外, 还有  $\text{S} \leftarrow \text{O}$  的  $d-p\pi$  键, 所以 S—O

有双键性质。当卤素(X)的电负性大时, S原子上的电子密度减小, 有利于  $d-p\pi$  键生成, 使 S—O 键的键长变短, 所以 S—O 键长会有上述顺序。

4. 解答: 在  $\text{HF}(\text{l})$  中自由  $\text{F}^-$  离子浓度低,  $\text{AlF}_3$  难以形成  $\text{AlF}_6^{3-}$ , 所以  $\text{AlF}_3$  难溶于  $\text{HF}(\text{l})$  中, 当  $\text{NaF}$  加入  $\text{HF}(\text{l})$  中,  $[\text{F}^-]$  大大增加, 发生  $\text{AlF}_3(\text{s}) + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_6^{3-}$  而溶于溶液中。但加入  $\text{BF}_3$  后, 会发生  $\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{BF}_3 \rightleftharpoons 3\text{BF}_4^- + \text{AlF}_3$ , 即  $\text{BF}_3$  (路易斯酸) 把  $\text{AlF}_6^{3-}$  (酸碱加合物) 中的  $\text{F}^-$  (路易斯碱) 夺走, 形成  $\text{BF}_4^-$  酸碱加合物, 使  $\text{AlF}_3$  又沉淀出来。
5. 解答: 由于  $\text{PF}_3$  中的 P 原子有 3d 空轨道, 而  $\text{NH}_3$  中的 N 原子无 d 空轨道,  $\text{Pd}^{2+}$  与  $\text{PF}_3$  除了形成  $\sigma$  配键外, 还可以形成  $d-d$  反馈  $\pi$  键, 而  $\text{Pd}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  只能形成  $\sigma$  配键, 所以  $\text{Pd}(\text{PF}_3)_2\text{Cl}_2$  比  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  稳定得多。对于  $\text{BF}_3$  而言, B 原子上只有一个 2p 空轨道, 而  $\text{NH}_3$  的路易斯碱性强于  $\text{PF}_3$ , 并且 H 原子的电负性远小于 F 原子的电负性, 导致  $\text{NH}_3$  中的 N 原子易给出孤电子对, 而  $\text{PF}_3$  不易给电子对, 所以  $\text{F}_3\text{BNH}_3$  比  $\text{F}_3\text{BPF}_3$  稳定得多。

#### 六、推断题(20分, 每个化学式2分, 每个离子方程式2分)

1. (A)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  或  $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$  (B)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  或  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  (C)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$   
 (D)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (E)  $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{SO}_3$  (F)  $\text{Cu}$  (G)  $\text{SO}_2$  (H)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (和  $\text{CuSO}_4$ )
2.  $2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 3\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CuNH}_4\text{SO}_3 \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{NH}_4^+$
3.  $2\text{CuNH}_4\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

#### 七、计算题(共30分, 每题10分)

1. (1) (5分)解: 由  $\text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq})$  可得

$$\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+} = \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{N}_2} \cdot [\text{H}^+]^5}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \quad (1 \text{分})$$

由  $\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$

$$\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4} = \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{N}_2}}{[\text{N}_2\text{H}_4][\text{OH}^-]^4} \quad (1 \text{分})$$

令  $\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+} = \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}$ , 则

$$\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{N}_2} \cdot [\text{H}^+]^5}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} = \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{N}_2}}{[\text{N}_2\text{H}_4][\text{OH}^-]^4}$$

$$\therefore \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^\ominus = \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{[\text{H}^+]^5 [\text{OH}^-]^4 \cdot [\text{N}_2\text{H}_4]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \quad (1 \text{分})$$

$$= \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{K_w^5}{K_1^\ominus} \quad (1 \text{分})$$

$$= -0.23 + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{(10^{-14})^5}{3.0 \times 10^{-6}}$$

$$= -0.25 + (-0.95) = -1.20(\text{V}) \quad (1 \text{分})$$

(2) (5分) 解:  $\varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^{\ominus} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  (1分)

$$\therefore \frac{0.0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus}$$

$$\frac{K_{f, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{K_{f, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6} \times \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \times \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (1 \text{分})$$

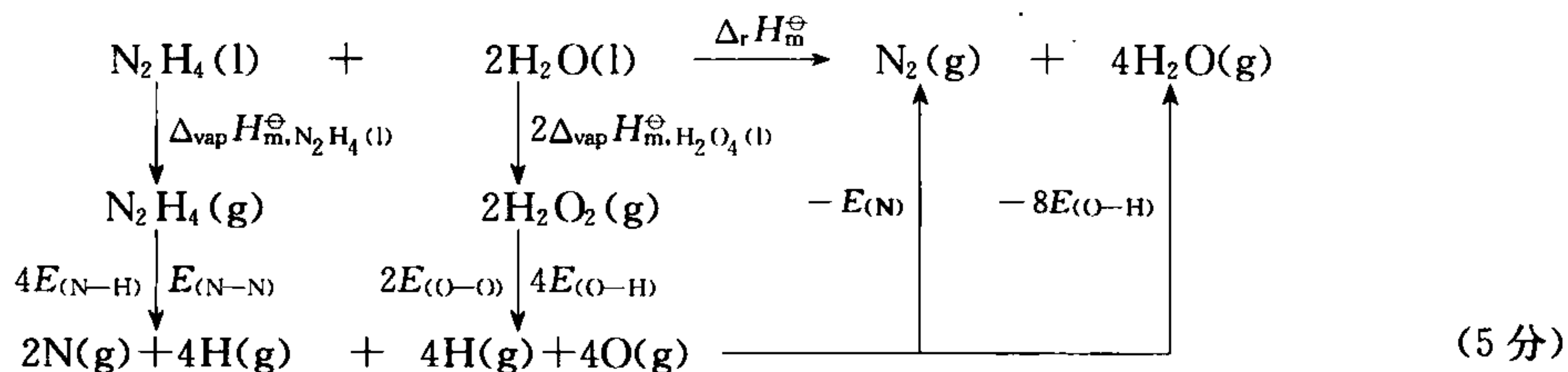
对于  $\varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^{\ominus}$  而言,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\therefore \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{K_{f, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{K_{f, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore \frac{0.0592}{1} \lg \frac{K_{f, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{K_{f, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = 0.358 - 0.771 = -0.413 \quad (1 \text{分})$$

解得  $K_{f, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 9.47 \times 10^{41}$  (1分)

2. 解(1)



$$(2) \Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, \text{N}_2\text{H}_4(\text{l})}^{\ominus} + 2\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\ominus} + E(\text{N}-\text{N}) + 4E(\text{N}-\text{H}) + 2E(\text{O}-\text{O}) + 4E(\text{O}-\text{H}) - E(\text{N}=\text{N}) - 8E(\text{O}-\text{H}) \quad (3 \text{分})$$

$$= 45 + 2 \times 51.5 + 159 + 4 \times 398 + 2 \times 142 - 943.5 - 4 \times 464 = -616.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

3. 解(1)  $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightleftharpoons{K_h} \text{HSO}_3^{-}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq})$  (1分)

$$\frac{0.01-x}{0.01-x} = \frac{x}{x} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore \frac{x^2}{0.01-x} = K_h = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7.18}} = 10^{-6.82} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore K_h \ll 1 \quad \therefore x \ll 1 \quad 0.01-x \approx 0.01$$

$$[\text{OH}^{-}] = x = \sqrt{0.01 K_h} = \sqrt{10^{-8.82}} = 10^{-4.41}$$

$$[\text{H}^{+}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.41}} = 2.57 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{分})$$

$$(2) K = \frac{[\text{SO}_2][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^{-}]^2} = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{H}^{+}][\text{HSO}_3^{-}]} \times \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^{+}]}{[\text{HSO}_3^{-}]} = \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = \frac{10^{-7.18}}{10^{-1.92}} = 10^{-5.26} \quad (2 \text{分})$$

根据物料平衡, 得



$$[\text{SO}_2] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{ 分})$$

在此反应中,

$$[\text{SO}_2] = [\text{SO}_3^{2-}]$$

∴

$$[\text{HSO}_3^-] = 0.01 - 2[\text{SO}_2]$$

$$K = \frac{[\text{SO}_2]^2}{(0.01 - 2[\text{SO}_2])^2} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\because K \ll 1 \quad \therefore [\text{SO}_2] \ll 1 \quad 0.01 - 2[\text{SO}_2] \approx 0.01$$

$$[\text{SO}_2] = \sqrt{10^{-4} \times 10^{-5.26}} = 2.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{ 分})$$

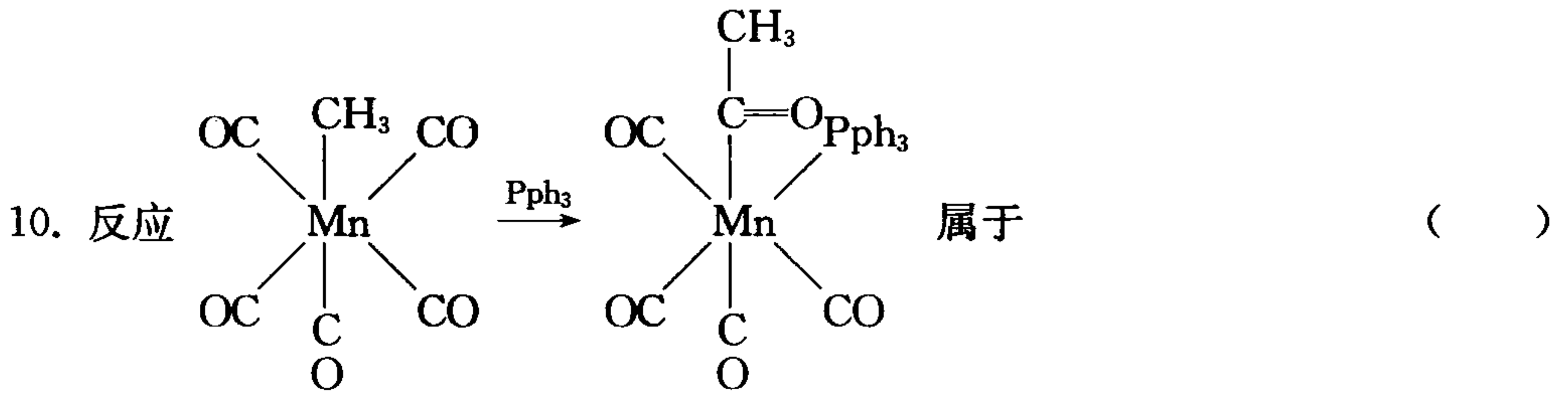
(或者  $\frac{[\text{SO}_2]}{0.01 - 2[\text{SO}_2]} = 10^{-2.63}$ , 解得  $[\text{SO}_2] = 2.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

$$\begin{aligned} (3) \quad K &= \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{SO}_3}}{K_{\text{sp}, \text{CaCO}_3}} \\ &= \frac{10^{-13.87}}{10^{-7.17}} = 10^{-6.7} = 2.00 \times 10^{-7} \quad (2 \text{ 分}) \end{aligned}$$

## 附录 2 中国科学院—中国科学技术大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试 无机化学试题及参考答案

### 一、选择题(共 40 分,每题 2 分,每题只有一个正确的答案)

1. 下列元素中,第一电子亲和势代数值( $A_1$ )最大的是 ( )  
 (A) F (B) Cl (C) Br (D) He
2. 按照十八电子规则,下列双核配合物中不存在金属键的是 ( )  
 (A)  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$  (B)  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Ni}]_2$   
 (C)  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (D)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
3. 下列配合物或配离子中,没有反馈  $\pi$  键的是 ( )  
 (A)  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$  (B)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$   
 (C)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  (D)  $\text{PO}_4^{3-}$
4. 下列反应方向正确的是 ( )  
 (A)  $\text{ZnO} + 2\text{LiC}_4\text{H}_9 \longrightarrow \text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 + \text{Li}_2\text{O}$   
 (B)  $\text{HF} + \text{NaI} \longrightarrow \text{HI} + \text{NaF}$   
 (C)  $:\text{O} \equiv \text{C} - \text{BH}_3 \longrightarrow :\text{C} \equiv \text{O} - \text{BH}_3$   
 (D)  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$
5. 将过量的 KCN 加入  $\text{CuSO}_4$  溶液中,其生成物是 ( )  
 (A)  $\text{CuCN}$  和  $(\text{CN})_2$  (B)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  和  $(\text{CN})_2$   
 (C)  $\text{Cu}$  和  $(\text{CN})_2$  (D)  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$  和  $(\text{CN})_2$
6. 在下列溶剂中, HAc 能表现出最强的酸性是 ( )  
 (A)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (B)  $\text{NH}_3(\text{l})$  (C)  $\text{SO}_2(\text{l})$  (D)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$
7. 下列物质中,能溶于硫化铵溶液的是 ( )  
 (A)  $\text{SnS}$  (B)  $\text{SnS}_2$  (C)  $\text{PbS}$  (D)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$
8. 化学式为  $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$  的命名为 ( )  
 (A) 氨·吡啶·二氯合铂(II) (B) 二氯·氨·(吡啶)合铂(II)  
 (C) 氨·二氯·(吡啶)合铂(II) (D) 吡啶·氨·二氯合铂(II)
9. 在  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  中, Cr 原子采取的杂化方式为 ( )  
 (A)  $\text{sp}^3\text{d}^2$  (B)  $\text{d}^2\text{sp}^3$  (C)  $\text{d}^3\text{sp}^2$  (D)  $\text{d}^4\text{sp}$



- (A) 氧化加成反应 (B) 插入反应  
(C) 还原消去反应 (D) 取代反应

11.  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  是反萤石结构, 每个阳离子的配位数是 4, 每个阴离子的配位数的是 ( )

- (A) 4 (B) 6 (C) 7 (D) 8

12. 等径球的简单立方堆积的空间利用率为 ( )

- (A) 0.75 (B) 0.68 (C) 0.34 (D) 0.52

13. 四苯基硼酸根阴离子的最好的沉淀剂是 ( )

- (A)  $\text{Li}^+$  (B)  $\text{Mg}^{2+}$  (C)  $\text{NH}_4^+$  (D)  $\text{Pph}_4^+$

14. 下列化合物中, 最难被氧化的是 ( )

- (A)  $\text{SO}_2$  (B)  $\text{SnCl}_2$  (C)  $\text{CsI}$  (D)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

15. 下列互卤化物中, 最不稳定的 ( )

- (A)  $\text{ClI}_3$  (B)  $\text{ClF}_3$  (C)  $\text{BrF}_3$  (D)  $\text{ICl}_3$

16. 对于  $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  反应, 起始浓度  $[\text{NO}_2] = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则  $K_c$  表达式为 ( )

(A)  $\frac{x^2}{(2.0-x)^2} = K_c$  (B)  $\frac{x^2/2}{(2.0-x)^2} = K_c$

(C)  $\frac{x^2}{(2.0-x/2)^2} = K_c$  (D)  $\frac{x^2}{(2.0-2x)^2} = K_c$

17. 根据硬软酸碱理论, 下列金属离子中, 最软的酸是 ( )

- (A)  $\text{Mn}^{2+}$  (B)  $\text{Ca}^{2+}$  (C)  $\text{Ni}^{2+}$  (D)  $\text{Zn}^{2+}$

18. 下列羰基配合物中,  $\nu_{\text{C-O}}$  最小的是 ( )

- (A)  $(\text{Cl}_3\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  (B)  $\text{Py}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$   
(C)  $(\text{ph}_3\text{P})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  (D)  $(\text{ph}_3\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$

19.  $n = 4, m_l = +1$  的原子轨道数为 ( )

- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4

20. 下列离子从小到大的顺序正确的是 ( )

- (A)  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{F}^- < \text{S}^{2-}$  (B)  $\text{Li}^+ < \text{F}^- < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{S}^{2-}$   
 (C)  $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{S}^{2-}$  (D)  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{F}^- < \text{S}^{2-} < \text{Mg}^{2+}$

二、填空题(共 20 分,每空 1 分,填空中的所有产物都用分子式或离子式表示)

- 反应  $\text{NH}_3 + \text{BX}_3 \longrightarrow \text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3$  (X 代表卤素)称为 ① 反应,  $\text{NH}_3$  称为 ②,  $\text{BX}_3$  称为 ③,  $\text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3 + \text{BX}'_3 \longrightarrow \text{X}'_3\text{B}-\text{NH}_3$  属于 ④ 反应类型。对于  $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$  和  $\text{BBr}_3$ , 使上面反应向右进行的能力顺序为 ⑤, 其理由是 ⑥。
- $\text{NO}$  与  $\text{CN}$  之间可以发生电子转移反应, 其产物为 ① 或者 ②, 用 ③ 理论可以解释你的第一组产物, 用 ④ 理论可以解释你的第二组产物, 试解释你认为的那组产物的理由: ⑤。
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  见光分解的产物是 ①, 在  $\text{Hg}_2^{2+}$  溶液中加入  $\text{NaOH}(\text{aq})$ , 产物为 ②; 在  $\text{Hg}^{2+}$  溶液中加入适量  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 生成沉淀为 ③, 若有  $\text{NH}_4^+$  存在, 加入过量  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 沉淀溶解, 产物为 ④, 在  $\text{Hg}^{2+}$  溶液中加入硫代乙酰胺溶液, 加热, 则生成 ⑤ 沉淀, 该沉淀可溶于  $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$ , 其产物为 ⑥。比较  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , 在相同条件下, 蒸气压较高的是 ⑦, 毒性较大的是 ⑧, 在水中溶解度较大的是 ⑨。

三、正确书写下列反应的离子方程式(共 15 分,每小题 3 分)

- 氧化亚铜溶于稀硫酸。
- 由磷酸钙、石英砂和炭粉共热, 制备单质白磷。
- 重铬酸钾、氯化钾和高氯酸共热。
- 在酸性条件下, 高锰酸根离子与草酸反应。
- 在乙醚中, 四氢化锂铝与四氯化硅反应。

四、正确画出下列物种的结构式(共 15 分,每小题 3 分)

- $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$
- $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
- $(\text{HPO}_3)_3$
- $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$
- $\text{C}_{60}\text{OsO}_4\text{Py}_2$  (在  $0^\circ\text{C}$ 、甲苯中,  $\text{C}_{60}$ 、 $\text{OsO}_4$  和吡啶的反应产物)

五、回答下列问题(共 25 分,可以用反应方程式来回答)

- 在  $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$  中, 滴加  $\text{NH}_4\text{SCN}(\text{aq})$ , 溶液变成蓝紫色, 再滴加  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ , 会出现紫色沉淀。
- 由  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SO}_2$  为原料制备  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 有时产物中出现黄色, 以示产物不纯。试说明原因并提出解决办法。
- $\text{PHF}_3^+$  可以画出多种共振结构式(中心原子为 P 原子, 其他都是配位原子)。
  - 试画出  $\text{PHF}_3^+$  所有的路易斯结构式(包括共振结构式), 标出形式电荷。
  - 估算  $\text{PHF}_3^+$  中 P—F 键的键级。



- (3) 用 Pauling 的杂化轨道理论说明  $\text{PHF}_3^+$  中原子之间的成键情况。
4. 在  $-78^\circ\text{C}$  无水 HF 中,  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$  与  $\text{CsHF}_2$  反应。
- (1) 试写出反应方程式。
- (2) 说明该反应能进行的原因。
- (3) 当温度升高到  $25^\circ\text{C}$  时, 其中一种产物发生分解, 写出该产物发生分解的反应方程式。

#### 六、推断题(共 15 分)

无色晶体(A)可溶于水, 加入  $\text{NaCl}(\text{aq})$  于(A)水溶液中, 得到白色沉淀(B)和无色溶液。把无色溶液装入试管中, 加入  $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ , 再滴加浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  后, 出现棕色环(C)。白色沉淀(B)可溶于氨水, 得到溶液(D)。把  $\text{NaBr}(\text{aq})$  加到溶液(D)中, 有浅黄色沉淀(E)析出。在(A)溶液中滴加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ , 先出现白色沉淀(F), 继续滴入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ , 白色沉淀溶解, 生成无色溶液(G)。(F)在空气中逐渐变成棕色, 最后变成黑色物质(H)。向溶液(G)中加入  $\text{NaI}(\text{aq})$ , 有黄色沉淀(I)析出。(I)可溶于  $\text{NaCN}(\text{aq})$  中, 得到溶液(J)。往(J)中加  $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$ , 也可得到(H)。(H)溶于热  $\text{HNO}_3$ , 得到浅黄色固体(K)。滤去(K)后又得到(A)溶液。

1. 写出(A)~(K)的化学式(分子式或离子式)。
2. 写出(H)与热  $\text{HNO}_3$  反应的方程式。
3. 写出形成棕色环的反应方程式。

#### 七、计算题(共 20 分, 每小题 10 分)

1. 含有悬浮硫黄的  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  体系, 硫与  $\text{H}_2\text{S}$  构成电对的电极电势为  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}$ 。向该体系中加入  $\text{NaOH}(\text{s})$ , 改变溶液 pH, 试讨论并画出  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}$  随 pH 变化的  $\varphi$ -pH 图。(忽略加入  $\text{NaOH}$  后的溶液体积的变化)  
(已知  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{p}K_{\text{a}1}=7$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2}=14$ ,  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^\ominus=0.14 \text{ V}$ )
2. 把过量的  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgBr}$  固体和  $0.0200 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  的  $1 \text{ dm}^3$  溶液混合后充分振荡, 试计算溶液中  $\text{Ag}^+$  离子、 $\text{Cl}^-$  离子、 $\text{Br}^-$  离子、 $\text{OH}^-$  离子的浓度各是多少。(假设溶液的体积仍为  $1 \text{ dm}^3$ )  
(已知  $K_{\text{sp},\text{AgCl}}=1.0\times 10^{-10}$   $K_{\text{sp},\text{AgBr}}=1.0\times 10^{-13}$   
 $K_{\text{f},\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}=1.0\times 10^8$   $K_{\text{b},\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=1.8\times 10^{-5}$ )

## 参 考 答 案

#### 一、选择题(共 40 分, 每小题 2 分)

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

10. (B) 11. (D) 12. (D) 13. (D) 14. (D) 15. (A) 16. (D) 17. (D) 18. (B)  
19. (C) 20. (C)

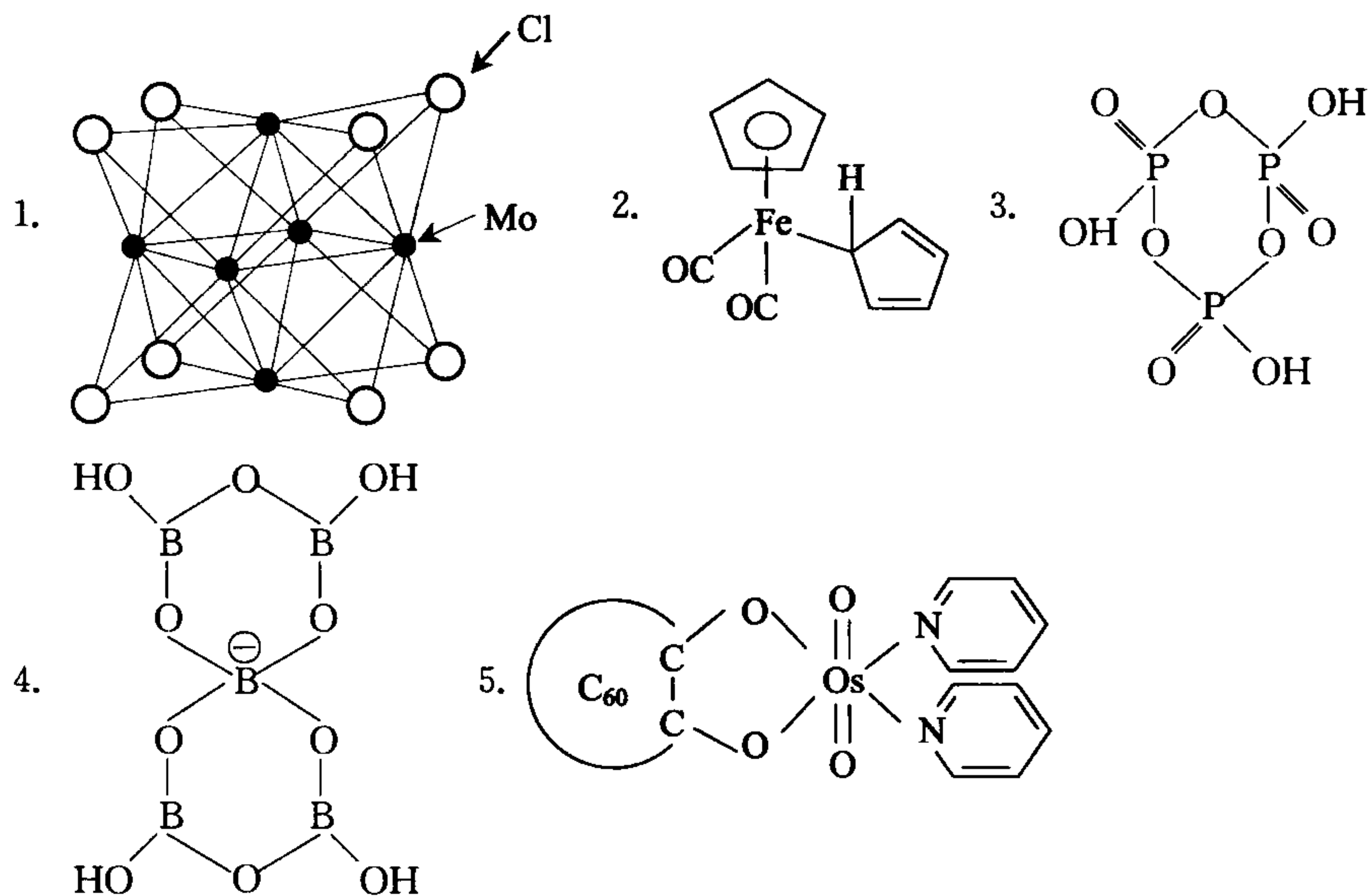
二、填空题(共 20 分,每小题 1 分)

- ① (路易斯)酸碱加合反应 ② 路易斯碱 ③ 路易斯酸 ④ 酸取代 ⑤  $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$   
⑥ 从  $\text{BBr}_3$  到  $\text{BF}_3$  形成  $\pi$  的能力增强,路易斯酸性减弱。
- ①  $\text{NO}^+ \text{CN}^-$  ②  $\text{CN}^+ \text{NO}^-$  ③ 分子轨道理论 ④ 电负性(得电子能力) (①、③和②、④  
顺序可以互换) ⑤ 可用分子轨道理论来解释应该生成  $\text{NO}^+ \text{CN}^-$ , 因为  $\text{NO}^+ \text{CN}^-$  中正、负  
离子团中的共价键键级都为 3, 稳定。
- ①  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}$  ②  $\text{HgO}$  和  $\text{Hg}$  ③  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  ④  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ⑤  $\text{HgS}$   
⑥  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$  (或  $\text{HgS}_2^{2-}$ ) ⑦  $\text{HgCl}_2$  ⑧  $\text{HgCl}_2$  ⑨  $\text{HgCl}_2$

三、(共 15 分,每小题 3 分,主要产物写对给 2 分,配平 1 分)

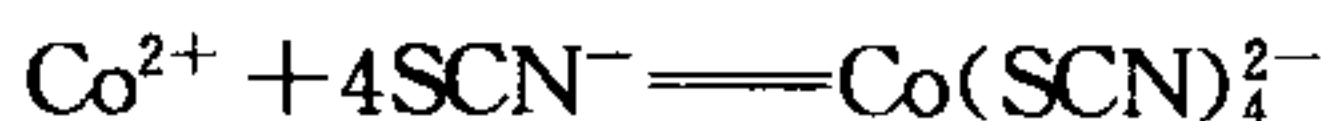
- $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$   
(或  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ )
- $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightleftharpoons 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4 + 10\text{CO}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{HClO}_4 + 4\text{KCl} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 6\text{KClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SiCl}_4 + \text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons \text{SiH}_4 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$

四、(共 15 分,每小题 3 分)



五、(共 25 分)

1. (4 分) 解答:

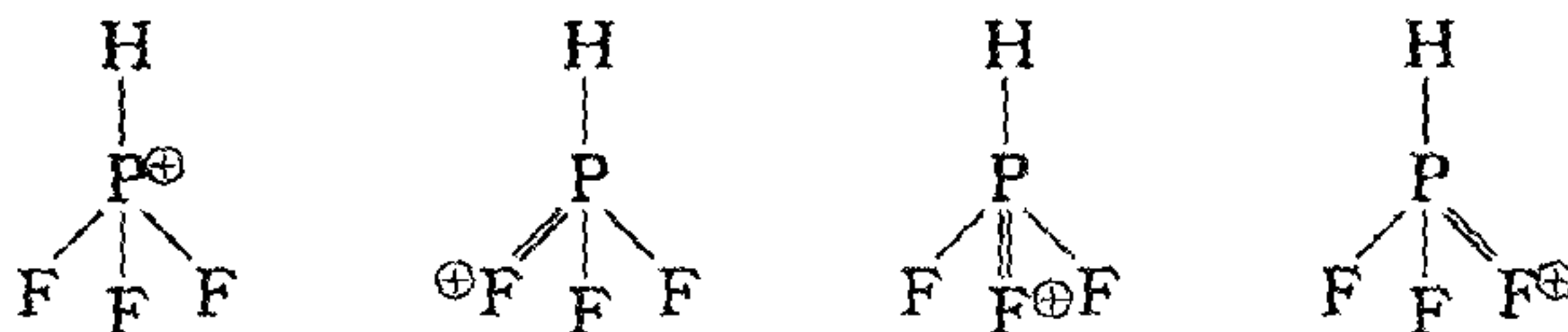


(2 分)



保持溶液的  $\text{pH} > 4.6$ , 以防止  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的歧化。 (2分)

3. (11分)(1)



(每一个 1 分, 不标出形式电荷不得分。)

(2) 解答:  $1 \sim 1 \frac{1}{3}$  (2分, 只写 1 个数, 给 1 分。)

(3) 解答: P 原子采取  $\text{sp}^3$  杂化(1分), P 原子的一个  $\text{sp}^3$  杂化轨道与 H 原子的 1s 轨道形成  $\sigma$  键(1分), P 原子的另三个  $\text{sp}^3$  杂化轨道与三个 F 原子的 2p 轨道形成三个  $\sigma$  键(1分), F 原子 2p 轨道上的孤对电子对占有 P 原子的 3d 空轨道形成 d-p $\pi$  键(2分)。

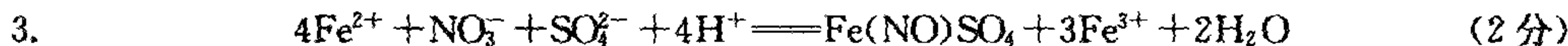
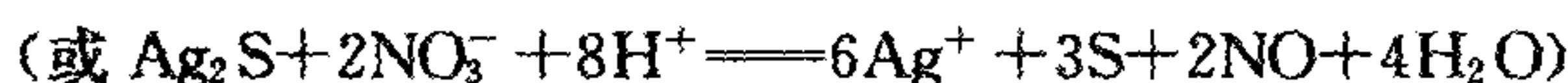
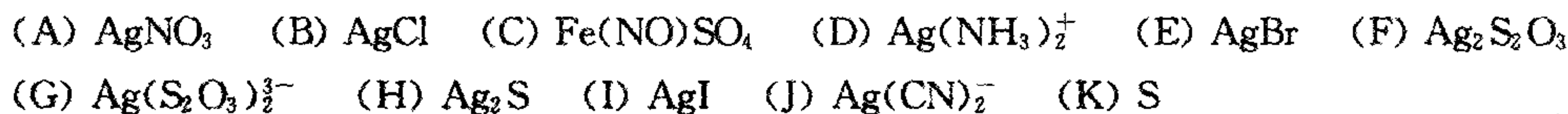


(2) 解答: 大阳离子  $\text{Cs}^+$  与大阴离子  $\text{SbF}_6^-$  形成溶解度小的盐而使反应向右进行。 (2分)



六、推断题(15分, 每个化学式 2分, 每个离子方程式 2分)

1. (每个化学式 1分)



七、计算题(共 20 分, 每题 10 分)



由能斯特方程, 得

$$\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = \varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

当  $\text{pH} \leq 7$  时,

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

当  $\text{pH} = 0$  时,

$$\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1^2}{0.10} = +0.17 \text{ (V)} \quad (1 \text{分})$$

当  $\text{pH} = 7$  时,

$$\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{(10^{-7})^2}{0.10} = -0.245 \text{ (V)} \quad (1 \text{分})$$

在  $\varphi$ -pH 图上,以(0,0.17),(7,-0.245)两点之间连接一条直线,即为  $\text{pH} \leq 7$  时  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}$  与 pH 的变化关系。 (1分)

当  $7 < \text{pH} \leq 13$  时,  $[\text{HS}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \text{得} \quad [\text{H}_2\text{S}] = 10^6 [\text{H}^+]$$

$$\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = \varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = \varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]}{10^6}$$

当  $\text{pH} = 14$  时,

$$\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{10^{-14}}{10^6} = -0.452 \text{ (V)} \quad (1 \text{分})$$

当  $\text{pH} = 7$  时,

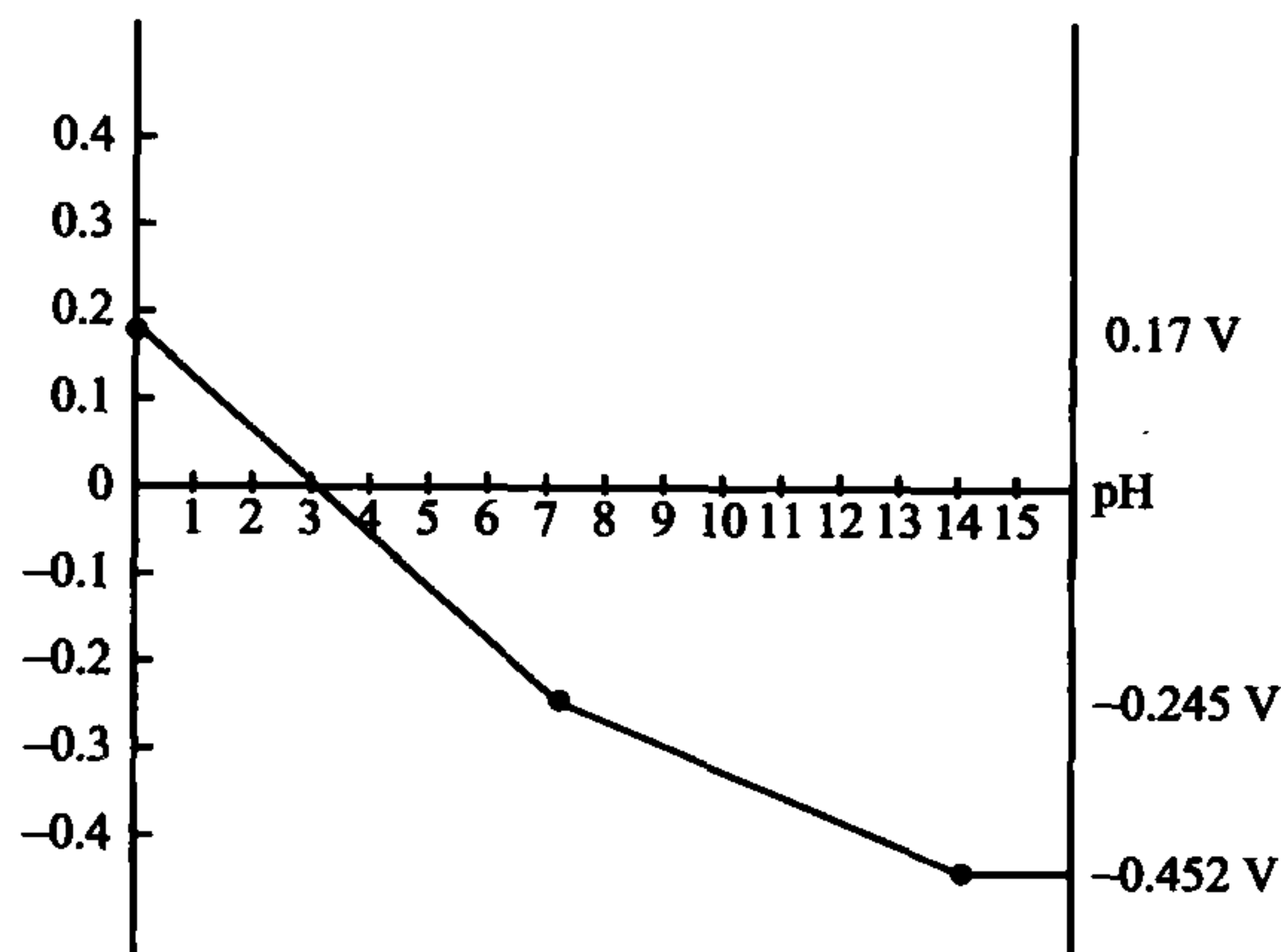
$$\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0.14 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{10^{-7}}{10^6} = -0.245 \text{ (V)} \quad (1 \text{分})$$

(应当相交)

在  $\varphi$ -pH 图上,以(7,-0.245),(14,-0.452)两点之间连接一条直线,即为  $7 < \text{pH} \leq 14$  时  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}$  与 pH 的变化关系。 (1分)

当  $\text{pH} > 14$  时,  $[\text{S}^{2-}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

则  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}$ , 即为  $\varphi_{\text{S}/\text{S}^{2-}}$ , 已与 pH 无关, 所以是平行于 pH 轴的直线。 (2分)



(2分)

2. (10分) 解: 由于  $K_{\text{sp,AgBr}} \ll K_{\text{sp,AgCl}} \therefore$  首先溶解  $\text{AgCl}$  沉淀

由于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的电离对  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  浓度的减少很小, 可以不予考虑

$$\therefore [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp,AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{(K_{\text{f,Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \cdot [\text{NH}_3]^2)} \quad (2 \text{分})$$

由于  $\text{AgCl}$  溶解完全转成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ ,

$$\therefore [\text{Cl}^-] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\text{令} \quad [\text{Cl}^-] \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = c$$



$$\frac{K_{sp, AgCl}}{c} = \frac{c}{K_f, Ag(NH_3)_2^+ \cdot [NH_3]^2}$$

$$c^2 = K_{sp, AgCl} \cdot K_f \cdot [NH_3]^2 \quad \text{氨的浓度为 } [NH_3] = 0.0200 - 2c$$

$$\therefore c^2 = (K_{sp, AgCl} \cdot K_f) \cdot (0.0200 - 2c)^2$$

$$c = \sqrt{K_{sp, AgCl} \cdot K_f} \cdot (0.0200 - 2c)$$

$$\text{解得 } c = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\therefore [Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-] = c = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{ 分})$$

$$[NH_3] = 0.0200 - 2c = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\therefore [Ag^+] = K_{sp, AgCl} / [Cl^-] = \frac{1 \times 10^{-10}}{1.7 \times 10^{-3}} = 6.0 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\left( \approx \frac{1.7 \times 10^{-3}}{1 \times 10^8 \times (1.7 \times 10^{-2})} \right) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\therefore [Br^-] = K_{sp, AgBr} / [Ag^+] = \frac{5 \times 10^{-13}}{6.0 \times 10^{-8}} = 8 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 1.7 \times 10^{-2}} = 5.53 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\left( [NH_4^+] / [NH_3] = \frac{5.53 \times 10^{-4}}{1.7 \times 10^{-2}} = 3.25\%, \therefore NH_3 \text{ 的电离对 } [NH_3] \text{ 的影响可以忽略。} \right)$$

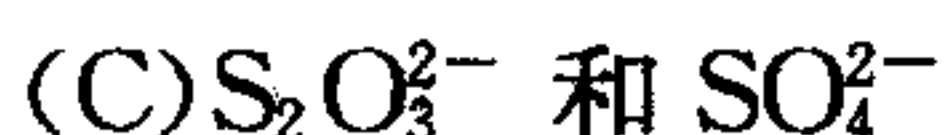
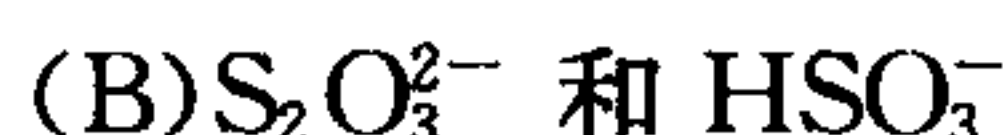
## 附录 3 中国科学院—中国科学技术大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生入学考试 无机化学试题及参考答案

### 一、选择题(共 40 分,每题 2 分,每题只有一个正确的答案)

1. 下列物种中,键角最小的是 ( )  
 (A)  $\text{NO}_2^+$  (B)  $\text{NO}_2$  (C)  $\text{NO}_2^-$  (D)  $\text{N}_2\text{O}$
2. 下列物种中,几何构型不服从 VSEPR 规则的是 ( )  
 (A)  $\text{XeF}_4$  (B)  $\text{ClI}_4^-$  (C)  $\text{ICl}_4^-$  (D)  $\text{BrF}_4^-$
3. 下列核外电子排布中,214 号元素的基态原子核外电子排布的是 ( )  
 (A)  $[\text{168}]8s^2 p^2$  (B)  $[\text{168}]4g^{18} 5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^2$   
 (C)  $[\text{168}]5g^{18} 6f^{14} 7d^{10} 8s^2 8p^2$  (D)  $[\text{168}]6g^{18} 7f^{14} 8d^{10} 9s^2 9p^2$
4. 下列化合物中,N—N 键长最长的化合物是 ( )  
 (A)  $\text{N}_2\text{H}_4$  (B)  $\text{N}_2\text{O}_4$  (C)  $\text{N}_2\text{F}_2$  (D)  $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$
5. 下列氮原子的电子构型,不存在的是 ( )  

<u>1s</u>	<u>2s</u>	<u>2p</u>	<u>3s</u>	<u>3p</u>
(A) $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	$\circ\circ\circ$
(B) $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\circ$	$\circ\circ\circ$
(C) $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\circ\uparrow\circ$	$\uparrow$	$\uparrow\uparrow\circ$
(D) $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\circ$	$\circ\circ\circ$
6.  $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})]$  的立体异构体数目为 ( )  
 (A) 3(1) (B) 4(2) (C) 5(2) (D) 6(2)
7. 下列物种中,C—O 伸缩振动频率最小的是 ( )  
 (A)  $\text{CO}$  (B)  $\text{H}_3\text{B—CO}$  (C)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (D)  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$
8. 下列物种中,唯自旋贡献的磁矩最大的是 ( )  
 (A)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (B)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  (C)  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  (D)  $\text{Ir}(\text{CO})_6^-$
9. 酸雨是因为过度燃烧煤和石油,产生的硫和氮的氧化物溶于水,生成了硫酸与硝酸的缘故。对某次酸雨中,一些离子浓度的数据分析如下:  
 $c_{\text{NH}_4^+} = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{Na}^+} = 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{NO}_3^-} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

- $\cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。此次酸雨的 pH 最接近 ( )
- (A) 4.30 (B) 4.52 (C) 4.57 (D) 4.77
10. 已知  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_1 H_m^\ominus$   
 $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_2 H_m^\ominus$   
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_3 H_m^\ominus$   
 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta_4 H_m^\ominus$
- 上述各反应的反应热之间的关系表达式中, 正确的是 ( )
- (A)  $\Delta_1 H_m^\ominus = \Delta_2 H_m^\ominus + \Delta_3 H_m^\ominus + \Delta_4 H_m^\ominus$   
(B)  $3\Delta_1 H_m^\ominus = \Delta_2 H_m^\ominus + 2\Delta_3 H_m^\ominus + 6\Delta_4 H_m^\ominus$   
(C)  $\Delta_1 H_m^\ominus = \frac{1}{3}\Delta_2 H_m^\ominus + \Delta_3 H_m^\ominus + \Delta_4 H_m^\ominus$   
(D)  $\Delta_1 H_m^\ominus + \Delta_4 H_m^\ominus = \Delta_2 H_m^\ominus + \Delta_3 H_m^\ominus$
11. 下列物种中, 属于  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  的共轭碱的是 ( )
- (A)  $\text{NH}_3$  (B)  $\text{N}_2\text{H}_4$  (C)  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  (D)  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$
12. 下列配离子中, 颜色与其他三种颜色明显不同的是 ( )
- (A)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (B)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$   
(C)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$  (D)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+}$
13.  $\text{AgO}(\text{s})$  是反磁性物质, 则  $\text{AgO}$  晶体中  $\text{Ag}$  的氧化数为 ( )
- (A) +2 (B) +3 (C) +1 (D) +1, +3
14. 下列电对中,  $\varphi^\ominus$  的代数值最大的是 ( )
- (A)  $\varphi_{\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}}^\ominus$  (B)  $\varphi_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}}^\ominus$  (C)  $\varphi_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} / \text{Ag}}^\ominus$  (D)  $\varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^\ominus$
15. 下列物种中, 具有最大分裂能的是 ( )
- (A)  $\text{PtCl}_4^{2-}$  (B)  $\text{PdCl}_4^{2-}$  (C)  $\text{NiCl}_4^{2-}$  (D)  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
16. 对于燃烧过的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 下面的说法正确的是 ( )
- (A) 可溶于酸 (B) 既溶于酸, 又溶于碱  
(C) 可溶于碱 (D) 与焦硫酸钾共熔, 成为可溶性盐
17.  $\text{CsClI}_2$  受热分解的产物之一是 ( )
- (A)  $\text{Cs}$  (B)  $\text{CsI}$  (C)  $\text{CsCl}$  (D)  $\text{ICl}$
18. 在地球的电离层可能存在的离子团中, 最稳定的是 ( )
- (A)  $\text{ArCl}^+$  (B)  $\text{OF}^+$  (C)  $\text{SCl}^+$  (D)  $\text{PS}^+$
19. 多电子原子的核外电子能量取决于的量子数为 ( )
- (A)  $n$  (B)  $n, l$  (C)  $l, m_l$  (D)  $n, m_l$
20. 在工业上称为保险粉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )的化合物, 在水中易歧化为 ( )

**二、填空题**(共 20 分,每空 1 分,填空中的所有产物都用分子式或离子式表示)

- 价电子构型为 ① 的  $\text{Mn}^{2+}$  离子比相同氧化数的  $\text{Cr}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  都难以被氧化,所以大多数  $\text{Mn}^{2+}$  离子的正八面体配合物的电子组态为 ②。这些配合物有颜色的主要原因是吸收可见光而发生 ③,但往往这些配合物的颜色都很淡,这是由于 ④。在  $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$  中,  $\text{CN}^-$  属于 ⑤ 配体,  $\text{Mn}^{2+}$  离子的电子组态为 ⑥,吸收可见光,可发生 ⑦,故  $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$  有较深的颜色。
- 在定性的棕色环实验中,可以鉴别  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  离子的存在。其原理是把  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  还原成 ①,然后与 ② 离子形成棕色的配离子。这两种酸根离子的鉴别反应都必须在 ③ 介质中进行,其不同点在于鉴别  $\text{NO}_2^-$  离子应该在 ④ 介质中进行,而鉴别  $\text{NO}_3^-$  离子应该在 ⑤ 介质中进行,因为 ⑥。
- 对于Ⅷ族过渡元素,同一族元素从上到下,高氧化态的稳定性 ① (增大、减弱);同一周期元素从左到右,高氧化态的稳定性 ②。在该族中,高氧化态稳定性最大的元素符号为 ③,其最高氧化数为 ④,该氧化物的分子式为 ⑤,该氧化物的几何构型为 ⑥,它属于 ⑦ 晶体。

**三、正确书写下列反应的离子方程式**(共 10 分,每小题 2 分)

- 黄血盐被氯气氧化。
- 在酸性条件下,过量  $\text{IO}_3^-$  与  $\text{HSO}_3^-$  反应。
- 砷镜溶于  $\text{NaOCl}$  溶液中。
- $(\text{SCSN}_3)_2$  溶于  $\text{NaOH}$  溶液中。
- 奈斯勒试液检验铵根离子。

**四、正确画出下列物种的结构式**(共 10 分,每小题 2 分)

- 闪锌矿晶胞( $\text{ZnS}$ )
- $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{10}^{2-}$  (EAN 规则)
- $\text{CH}_3\text{COOOH}$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]$
- $\text{H}_3\text{PO}_2$  ( $\text{p}K_a \approx 2$ )

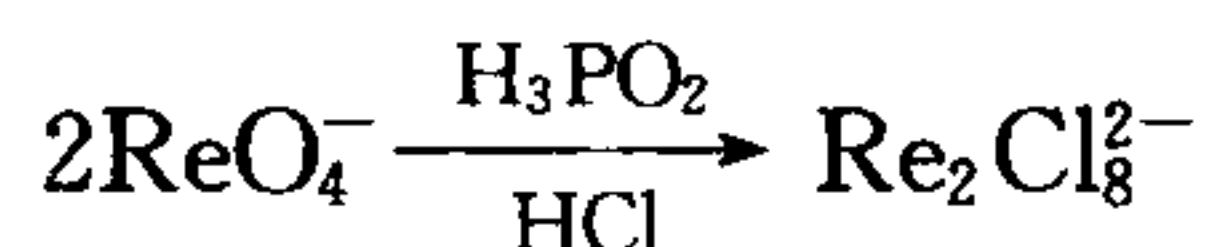
**五、回答下列问题**(共 20 分,可以用反应方程式来回答)

- (4 分)在生成  $\text{PbCrO}_4$  黄色沉淀的体系中,酸度不能太高也不能太低。为什么?
- (4 分)向用硝酸酸化的  $\text{NaBiO}_3(\text{aq})$  中慢慢滴入  $\text{MnCl}_2(\text{aq})$ ,先出现紫色,继续滴入  $\text{MnCl}_2(\text{aq})$ ,紫色又逐渐变成棕色,试用方程式解释之。



3. (2分)某金属氧化物  $\text{MO}_2$  具有稳定的层状晶体结构,适合于锂离子的可逆脱嵌行为。假设它可以作为锂离子电池的正极材料,总的脱嵌方程式为  $\text{Li} + \text{MO}_2 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} \text{LiMO}_2$ 。分别写出锂离子电池在充电时阳极发生的电极反应式和放电时阴极发生的电极反应式。

4. (10分)Re 的双核簇状化合物阴离子  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  的合成如下面方程式所示:



- (1)合成过程的 Re 的氧化数发生了怎样的变化?
- (2)解释合成该簇状化合物阴离子时,为什么要求金属原子的氧化态要有这样的变化。
- (3)用价键理论说明 Re 原子采取的杂化类型和 Re—Cl 键、Re—Re 键的成键的情况。
- (4)试说明该簇状化合物阴离子的磁性。

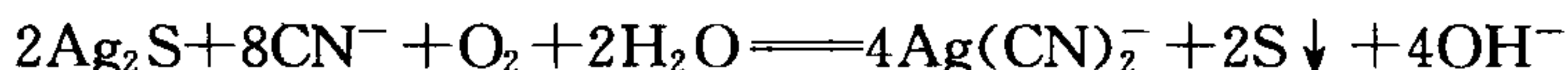
#### 六、推断题(共 16 分)

某有色金属(A)与热 HCl 气流发生可逆反应,可得到化合物(B)和气体(C)。在高温下,气体(C)能将  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  还原成  $\alpha\text{-Fe}$ 。(B)溶于水中,可得蓝绿色溶液,向该溶液中加入浓 NaCl 溶液,则溶液变成黄绿色,因为此中含有(D)离子。向(D)溶液中滴加适量 KI 溶液,得到有色混浊液。将  $\text{SO}_2$  通入有色混浊液中,褪色后可见白色沉淀(E)。因为  $\text{SO}_2$  和体系中有色单质(F)反应,反应后  $\text{SO}_2$  变为(G)离子,(F)变为(H)离子。设法除去(E)和(G)后,在母液中滴入  $\text{AgNO}_3$  溶液后可见黄色沉淀(I)。(I)和  $\text{CN}^-$  作用生成配离子(J)而溶解。涂有(E)的试纸条可检测空气中 Hg 的含量;在  $15^\circ\text{C}$  温度下,经过 3 小时试纸未变色,表示空气中的 Hg 含量不超标,若在 3 小时内变成亮黄至暗红色,则表示空气中 Hg 的含量大大超标,这是因为(E)和 Hg 反应生成了(K)和金属(A)。

1. 写出(A)~(K)的化学式(分子式或离子式)。
2. (1)写出(A)与热 HCl 气流发生可逆反应的方程式。  
(2)写出  $\text{SO}_2$  与(F)反应的方程式。  
(3)写出(E)和金属汞反应的方程式。
3. 如何除去(E)和(G)?

#### 七、计算题(共 34 分)

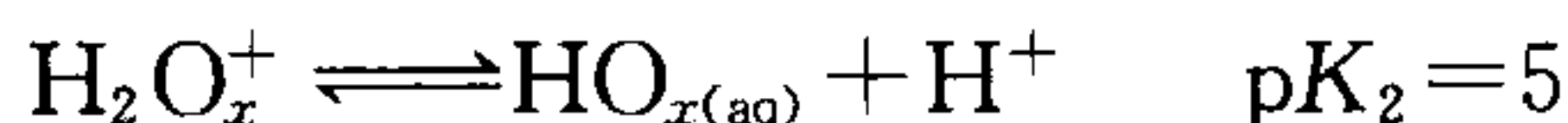
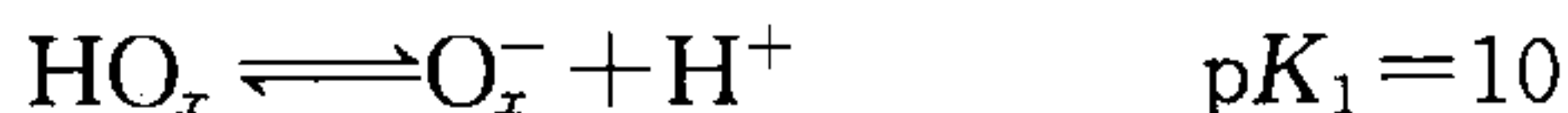
1. 试计算下列反应的平衡常数



(已知  $K_{f, Ag(CN)_2^-} = 1.30 \times 10^{21}$   $K_{sp, Ag_2S} = 6.20 \times 10^{-51}$

$\varphi_{O_2/OH^-}^\ominus = 0.400 \text{ V}$   $\varphi_{S/S^{2-}}^\ominus = -0.480 \text{ V}$ )

2. 8-羟基喹啉( $C_9H_7ON$ ), 用符号  $HO_x$  表示, 具有两性:



此外, 8-羟基喹啉微溶于水:  $H_2O_{x(s)} \xrightleftharpoons{P} H_2O_{x(aq)}$   $pP = 3$

(1) 试写出 8-羟基喹啉溶解度( $s$ )表达式

(2) 讨论并画出  $ps - f(\text{pH})$  图。

(3) 计算出 8-羟基喹啉饱和溶液的 pH。

3. 研究发现, 钒的某物种与吡啶-2-甲酸根离子形成的单核配合物可增强胰岛素降糖作用, 该配合物是电中性分子。实验测得其含氧的质量分数为 25.7%。

(1) 试写出该配合物的化学式。(要有推导过程)

(2) 中心钒原子的氧化数是多少?

(3) 若吡啶-2-甲酸根离子简写为  $\widehat{O} \text{---} \text{N}$ , 试画出该配合物所有可能的立体异构体。

(原子量 V 50.94 O 16.00 C 12.01 H 1.008 N 14.01)

## 参 考 答 案

一、选择题(共 40 分, 每小题 2 分)

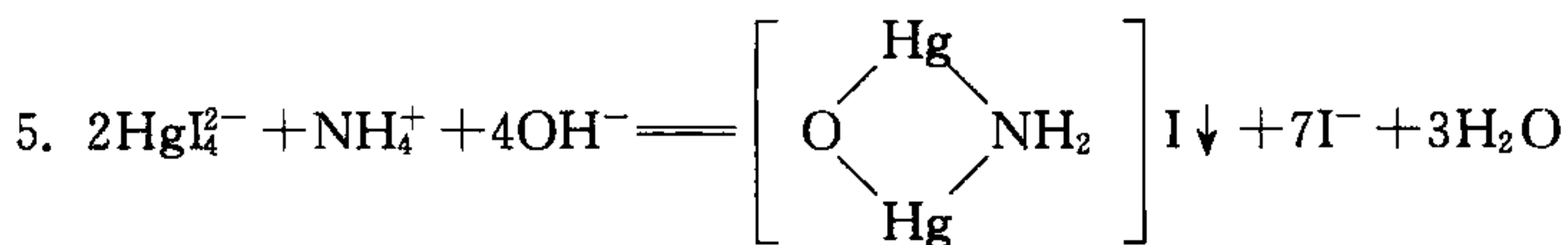
1. (C) 2. (B) 3. (D) 4. (B) 5. (B) 6. (D) 7. (D) 8. (B) 9. (C)  
10. (B) 11. (B) 12. (C) 13. (D) 14. (D) 15. (A) 16. (D) 17. (C) 18. (D)  
19. (B) 20. (B)

二、填空题(共 20 分, 每空 1 分)

1. ①  $3d^5$  ②  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  ③ d-d 电子 ④ 自旋禁阻 ⑤ 强场 ⑥  $(t_{2g})^5(e_g)^0$  ⑦ 自旋允许(或 d-d 电子)跃迁。  
2. ① NO ②  $Fe^{2+}$  ③ 酸性 ④ 弱酸性(或醋酸) ⑤ 强酸性(或浓硫酸) ⑥  $NO_3^-$  氧化性小于  $NO_2^-$  的氧化性(或  $NO_2^-$  在强酸性条件下分解)。  
3. ① 增强 ② 减弱 ③ Os ④ +8 ⑤  $OsO_4$  ⑥ 正四面体 ⑦ 分子。

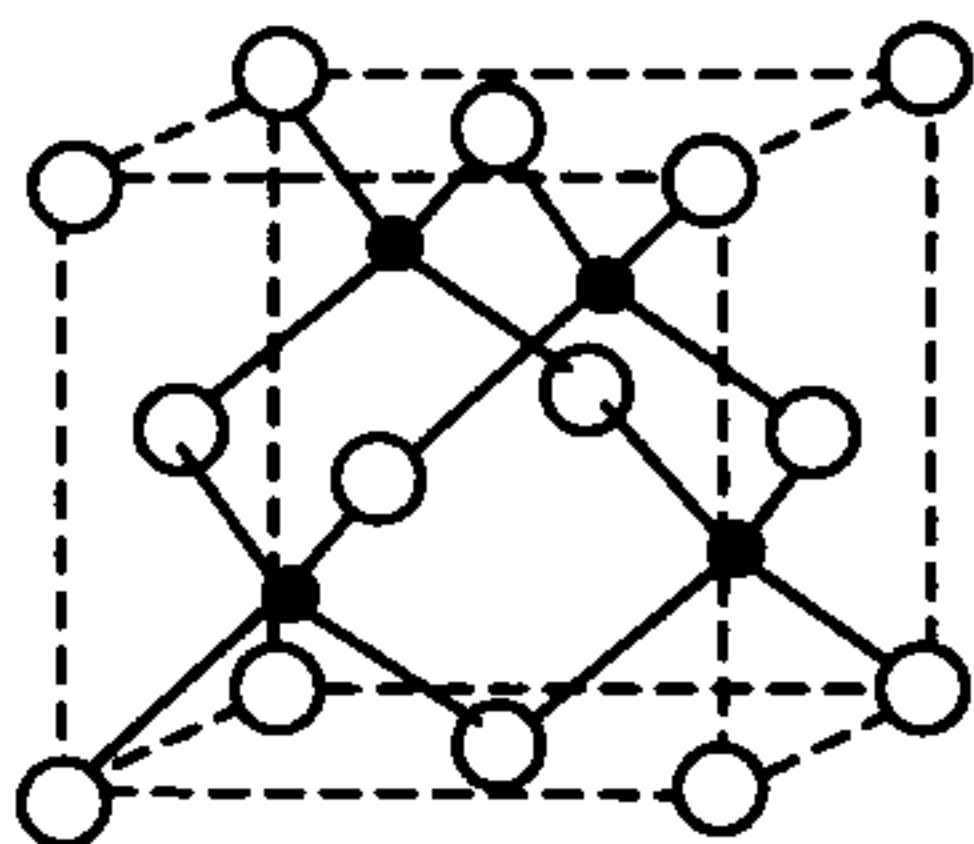
三、(共 10 分, 每小题 2 分, 未配平 1 分)

1.  $2Fe(CN)_6^{4-} + Cl_2 = 2Fe(CN)_6^{3-} + 2Cl^-$   
2.  $2IO_3^- + 5HSO_3^- = I_2 + 5SO_4^{2-} + 3H^+ + H_2O$   
3.  $2As + 5OCl^- + 6OH^- = 2AsO_4^{3-} + 5Cl^- + 3H_2O$   
4.  $(SCSN_3)_2 + 2OH^- = SCSN_3^- + OSCSN_3^- + H_2O$

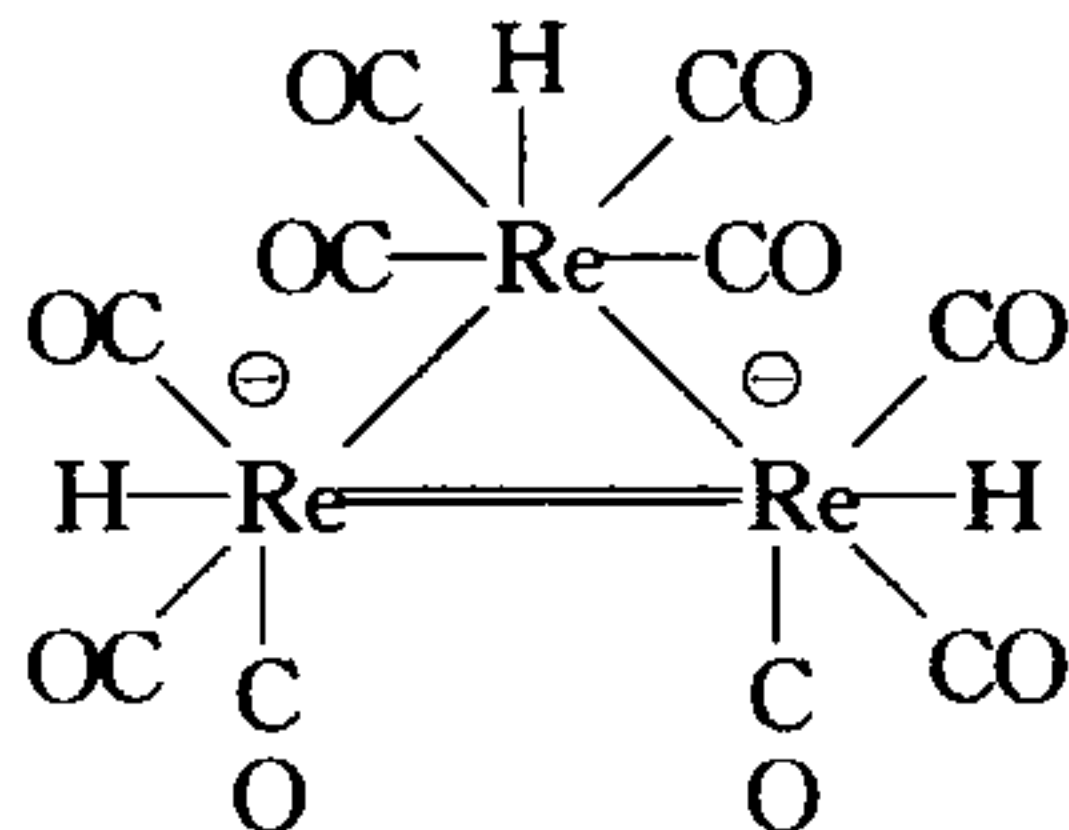


四、(共 10 分, 每小题 2 分)

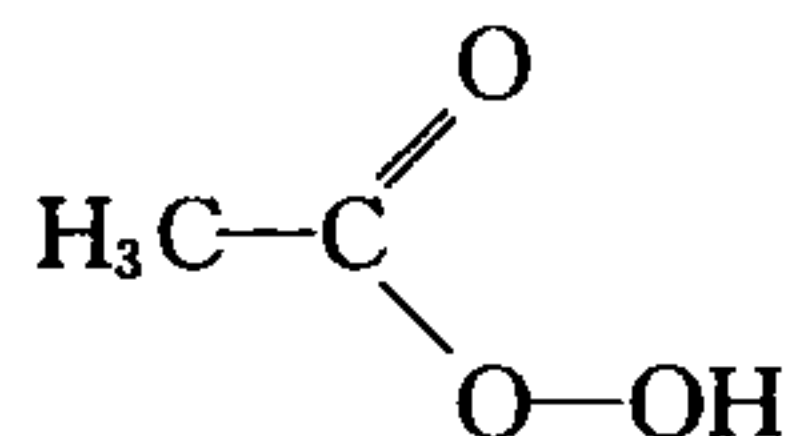
1.



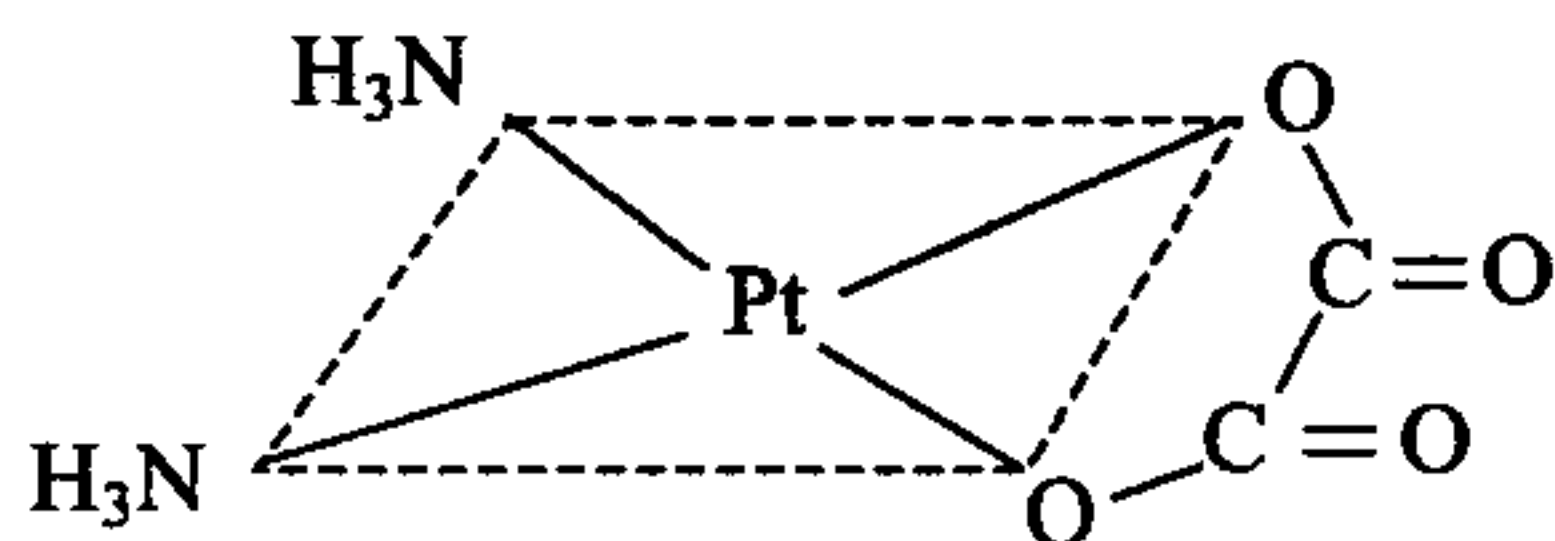
2.



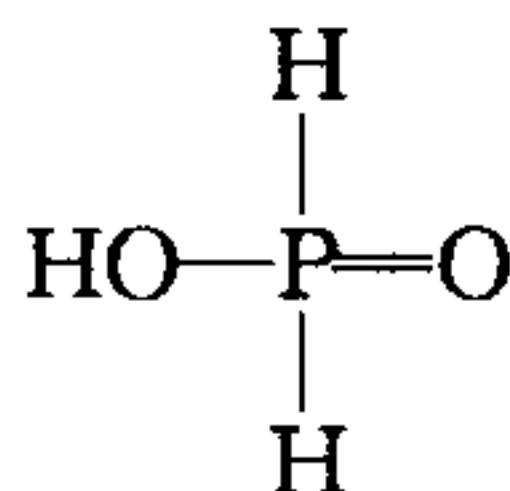
3.



4.



5.

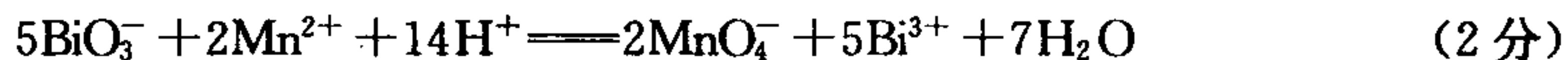


五、(共 20 分)

1. (4 分) 解答: 酸性太高, 则  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbCrO}_4$  沉淀溶解 (2 分)

酸性太低, 则  $\text{PbCrO}_4 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_4^- + \text{CrO}_4^{2-}$ , 沉淀也溶解 (2 分)

2. (4 分) 解答: 出现紫色, 是生成了  $\text{MnO}_4^-$  离子



后又变成棕色, 是生成了  $\text{MnO}_2(s)$



3. (2 分) 解答: 充电时, 阳极反应为  $\text{LiMO}_2 - e \rightarrow \text{Li}^+ + \text{MO}_2$  (1 分)

放电时, 负极反应为  $\text{Li} - e \rightarrow \text{Li}^+$  (1 分)

4. (10 分) (1) 解答: 从 +7 氧化态到 +3 氧化态 (1 分)

(2) 解答: 低氧化态意味着过渡金属原子具有更多的  $(n-1)d$  电子, 能提供金属 Re 原子之间形成多重键所需的 d 电子。 (2 分)

(3) 解答:  $dsp^2$  杂化 (2 分)

Re—Cl 键  $\sigma$  键 (2 分)

Re $\equiv$ Re 四重键 ( $\sigma^2 \pi^4 \delta^2$ ) (2 分)

(4) 解答: 逆磁性 (1 分)

六、推断题 (16 分, 每个化学式、离子方程式都为 1 分)

1. (A) Cu (B)  $\text{CuCl}_2$  (C)  $\text{H}_2$  (D)  $\text{CuCl}_4^{2-}$  (E) CuI (F)  $\text{I}_2$  (G)  $\text{SO}_4^{2-}$

(H)  $\text{I}^-$  (I) AgI (J)  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (K)  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$

2. (1)  $\text{Cu} + 2\text{HCl}(\text{g}, \text{热}) \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$

(2)  $\text{SO}_2 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+$

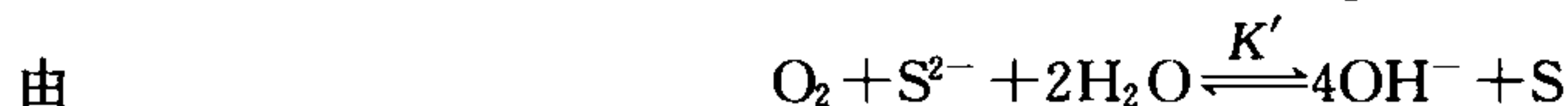
(3)  $4\text{CuI} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{HgI}_4 + 2\text{Cu}$

3. CuI 沉淀可以通过过滤除去, (1分)  $\text{SO}_4^{2-}$  可以加入  $\text{Ba}^{2+}$  离子, 形成  $\text{BaSO}_4$  沉淀而过滤除去。(1分)

七、计算题(共 34 分)

$$\begin{aligned} 1. (10 \text{ 分}) \text{解: } K &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^4 [\text{OH}^-]^4}{[\text{CN}^-]^8 \cdot p_{\text{O}_2}} \\ &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^4}{[\text{Ag}^+]^4 [\text{CN}^-]^8} \times [\text{Ag}^+]^4 [\text{S}^{2-}]^2 \times \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{S}^{2-}]^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \\ &= K_{f, \text{Ag}(\text{CN})_2^-}^4 \times K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{S}}^2 \times K' \end{aligned}$$

$$\text{令} \quad K' = \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{S}^{2-}]^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (4 \text{ 分})$$



$$\text{可知} \quad \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\varphi_{\text{S}/\text{S}^{2-}} = \varphi_{\text{S}/\text{S}^{2-}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{S}^{2-}]} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} = \varphi_{\text{S}/\text{S}^{2-}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{S}^{2-}]} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \therefore \quad \frac{0.0592}{4} \lg \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{S}^{2-}]^2 \cdot p_{\text{O}_2}} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus - \varphi_{\text{S}/\text{S}^{2-}}^\ominus \\ &= 0.400 + 0.480 = 0.88(\text{V}) \end{aligned}$$

$$K' = \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{S}^{2-}]^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = 2.88 \times 10^{59} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\therefore \quad K = (1.30 \times 10^{21})^4 \times (6.20 \times 10^{-51})^2 \times 2.88 \times 10^{59} = 3.16 \times 10^{43} \quad (2 \text{ 分})$$

2. (10 分)解:(1)8-羟基喹啉的溶解度

$$s = [\text{H}_2\text{O}_x^+] + [\text{HO}_x] + [\text{O}_x^-] \quad (1 \text{ 分})$$

$$K_1 = \frac{[\text{O}_x^-][\text{H}^+]}{[\text{HO}_x]}, \quad [\text{O}_x^-] = \frac{K_1[\text{HO}_x]}{[\text{H}^+]} \quad (1 \text{ 分})$$

$$K_2 = \frac{[\text{HO}_x][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_x^+]}, \quad [\text{H}_2\text{O}_x^+] = \frac{[\text{HO}_x][\text{H}^+]}{K_2} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\therefore \quad s = [\text{HO}_x] \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{在饱和溶液中, } [\text{HO}_x] = P \quad \therefore s = P \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right) \quad (1 \text{ 分})$$

(2)  $\text{pH} \leq 5$ :  $s = [\text{HO}_x] = P \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_2}$ , 两边取负对数, 得

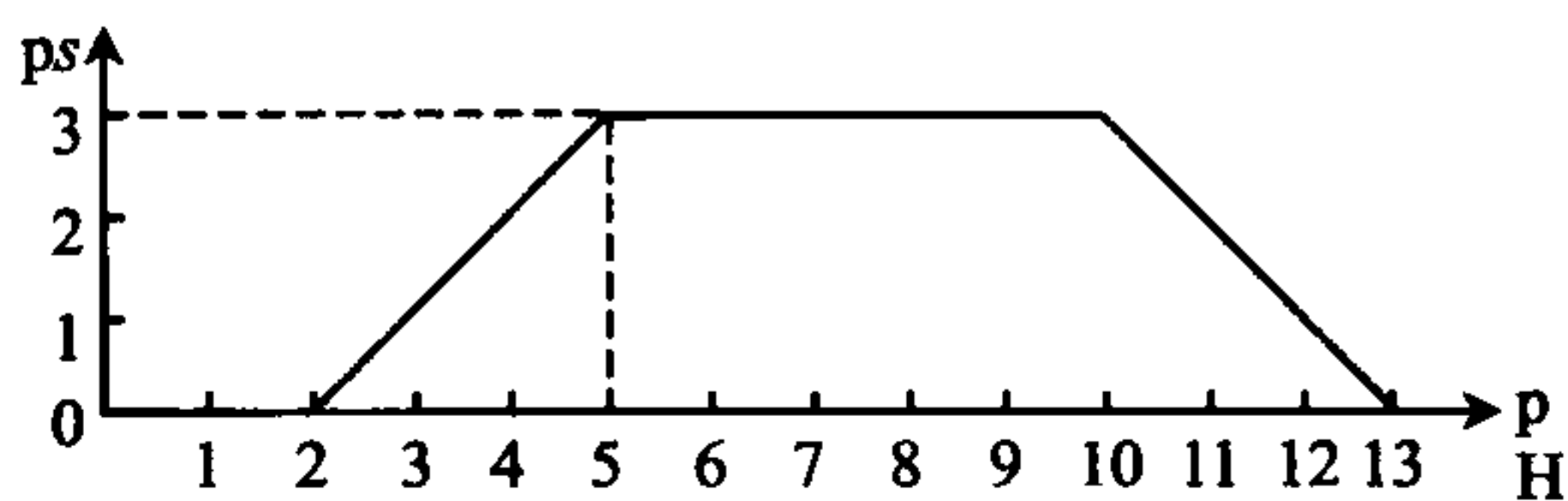
$$\text{ps} = \text{p}P - \text{p}K_2 + \text{pH} = -2 + \text{pH} \quad (1 \text{ 分})$$

$$5 \leq \text{pH} \leq 10: \quad s = [\text{HO}_x] = P, \quad \text{ps} = \text{p}P = 3 \quad (1 \text{ 分})$$

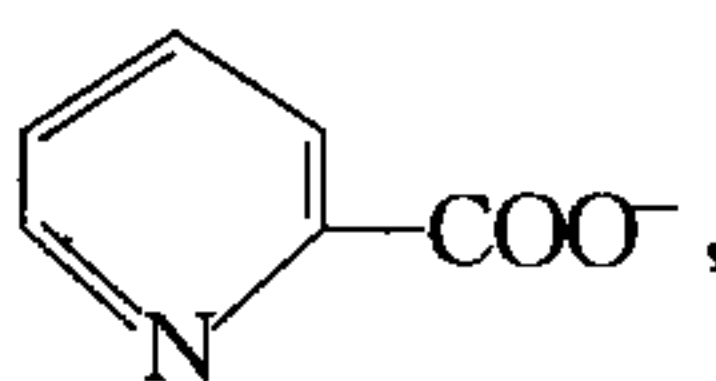
$\text{pH} \geq 10$ :  $s = [\text{O}_x^-] = P \cdot \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$ , 两边取负对数, 得



$$ps = pP + pK_1 - pH = 13 - pH \quad (1 \text{ 分})$$



$$(3) \quad pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(10 + 5) = 7.5 \quad (2 \text{ 分})$$

3. (14分)解:(1)吡啶-2-甲酸根离子结构为 , 离子式为  $C_5H_4NCOO^-$  (L), 其式量为 122.10。

令钒( $V^{x+}$ )配位  $x$  个配体(L), 形成电中性配合物  $VL_x$ 。  $\therefore \frac{16 \times 2x}{122.10x + 50.94} = 0.257$

$$\therefore 32x = 31.38x + 13.09 \quad x \approx 21 \quad (3 \text{ 分})$$

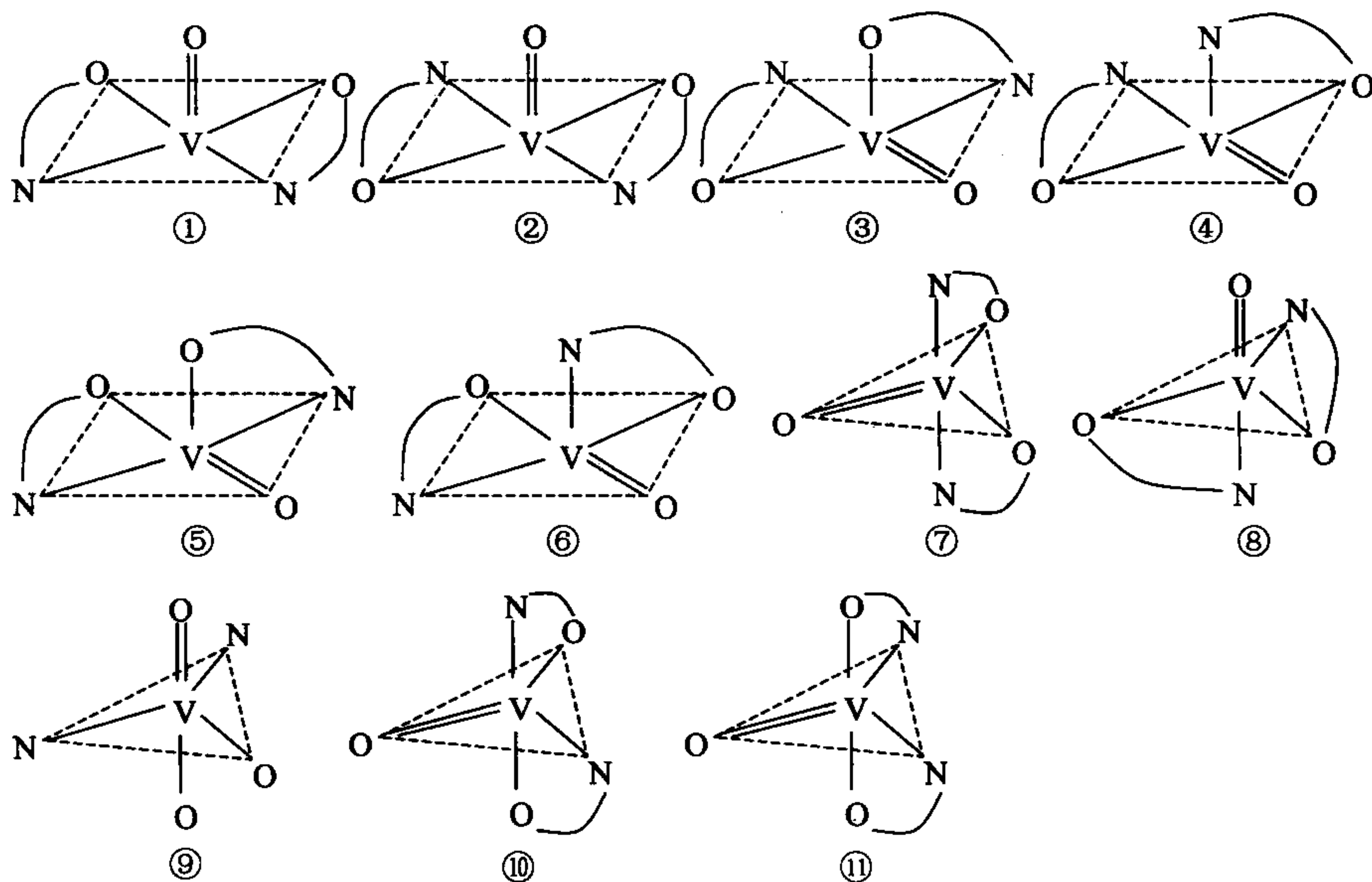
由于 V 原子周围不能配 21 个配体, 也不会有 +21 氧化态的钒, 我们令钒物种为  $(VO)L_y$

$$\therefore \frac{16 + 16 \times 2y}{122.10y + 16 + 50.94} = 0.257 \quad 0.62y = 1.20 \quad y \approx 2$$

$\therefore$  配合物的化学式  $VO(\text{吡啶-2-甲酸根})_2$  (3分)

(2) 钒的氧化数为 +4 (2分)

(3) (6分, 每个结构式 0.5分)

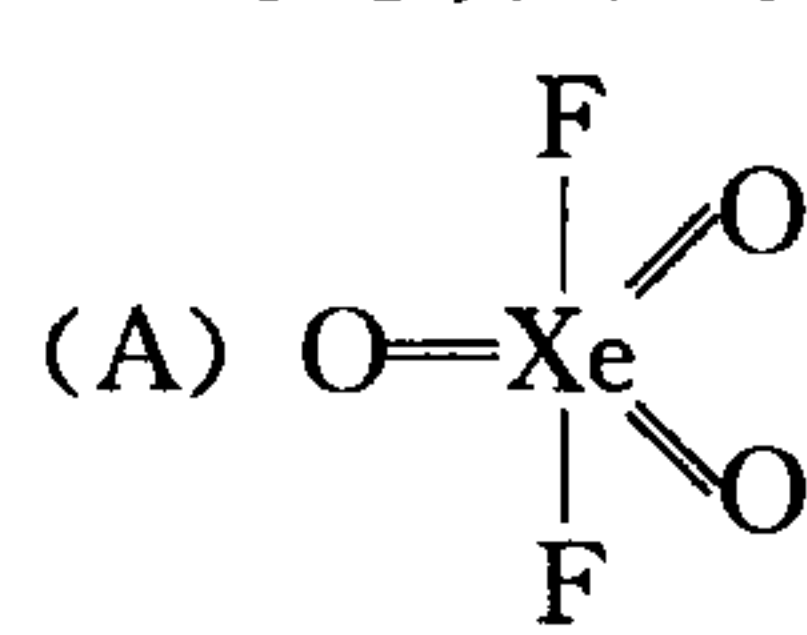
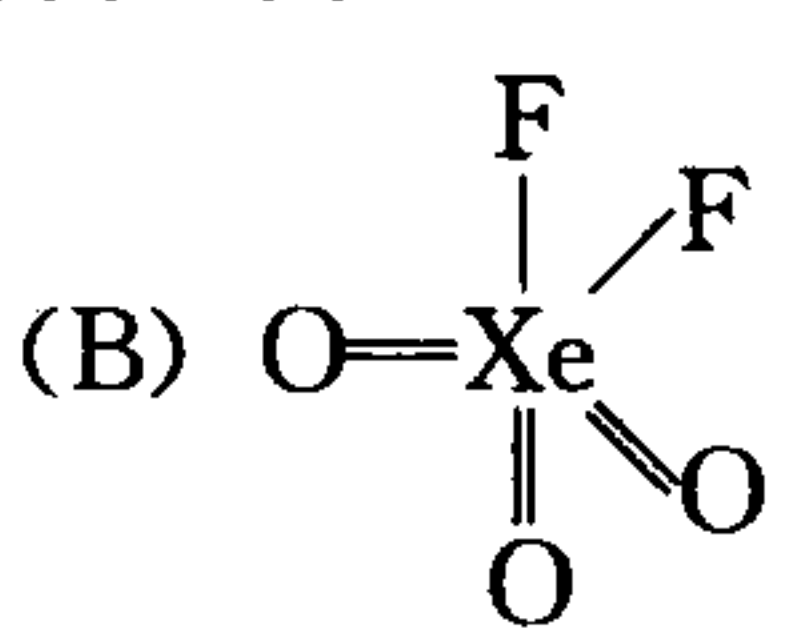
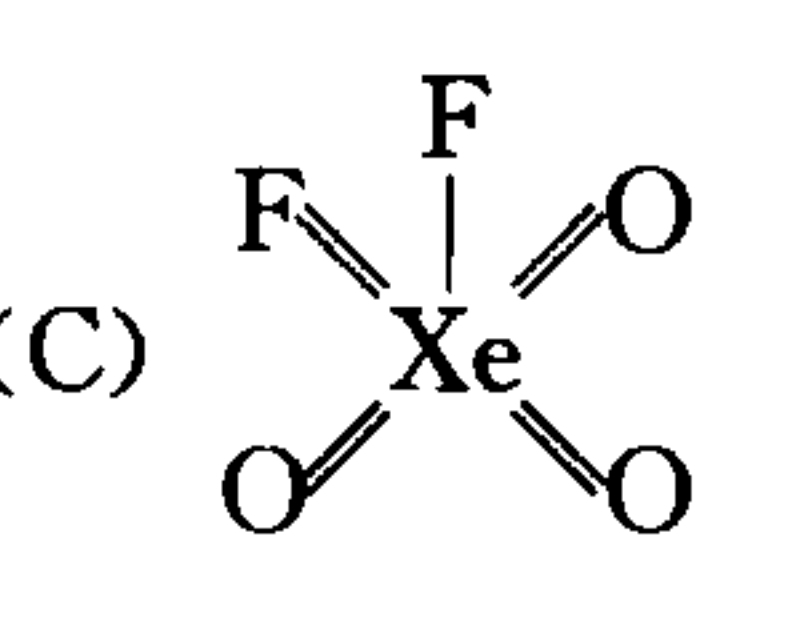
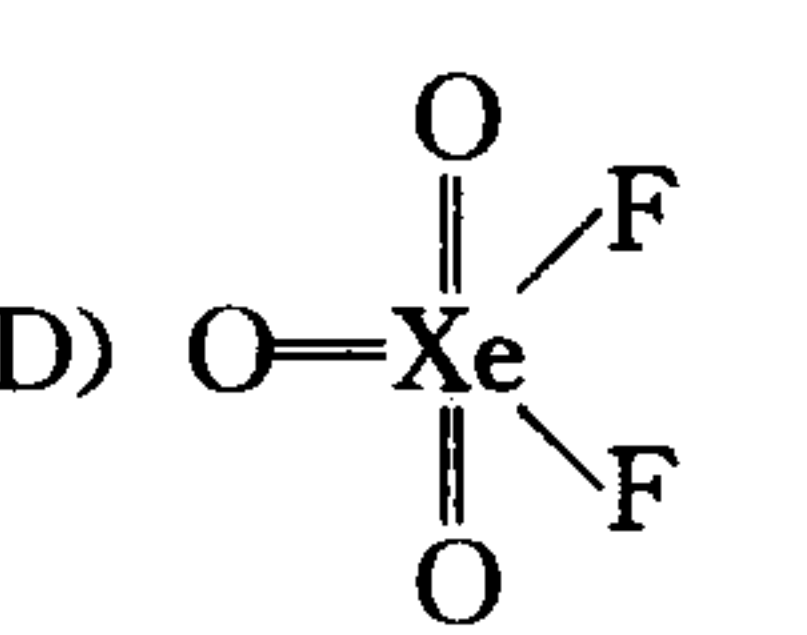


图①无光学异构体, 其余的均有光学异构体。(0.5分)


## 附录 4 中国科学院—中国科学技术大学 2006 年招收攻读硕士学位研究生入学考试 无机化学试题及参考答案

### 一、选择题(共 40 分,每题 2 分,每题只有一个正确的答案)

1.  $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  中的金属键数目为 ( )  
(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
2.  $\text{Ma}_3\text{b}_2\text{c}$  (a、b、c 是单基配体) 的立体异构体数目为 ( )  
(A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6
3. 已知  $\text{FCH}_2\text{COOH}$  的离解常数为  $K_a$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的离解常数为  $K_a'$ , 则 ( )  
(A)  $\text{p}K_a > \text{p}K_a'$  (B)  $\text{p}K_a = \text{p}K_a'$  (C)  $\text{p}K_a < \text{p}K_a'$  (D) 无法确定
4. 已知室温下用  $\text{CCl}_4$  萃取  $\text{I}_2$  的分配系数  $D = c_{\text{I}_2(\text{CCl}_4)} / c_{\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})}$ ,  $\text{CCl}_4$  萃取  $\text{AtI}$  的分配系数  $D' = c_{\text{AtI}(\text{CCl}_4)} / c_{\text{AtI}(\text{H}_2\text{O})}$ , 则 ( )  
(A)  $D > D'$  (B)  $D = D'$  (C)  $D < D'$  (D) 无法确定
5. 2004 年 2 月 2 日, 俄国杜布纳实验室宣布, 用高能  $^{48}\text{Ca}$  撞击  $^{243}_{95}\text{Am}$  靶, 经过若干次  $\alpha$  衰变, 新元素转变为第 105 号元素 Db 的同位素。这种转变的  $\alpha$  衰变的次数为 ( )  
(A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
6.  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  分子的几何构型为 ( )  

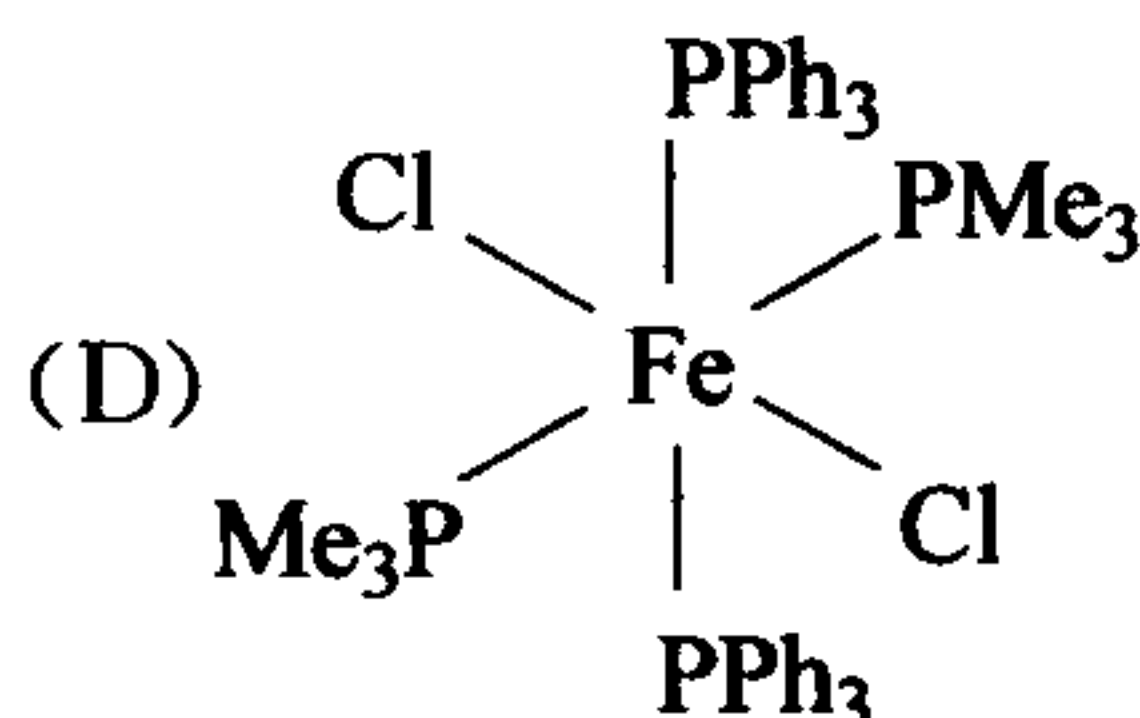
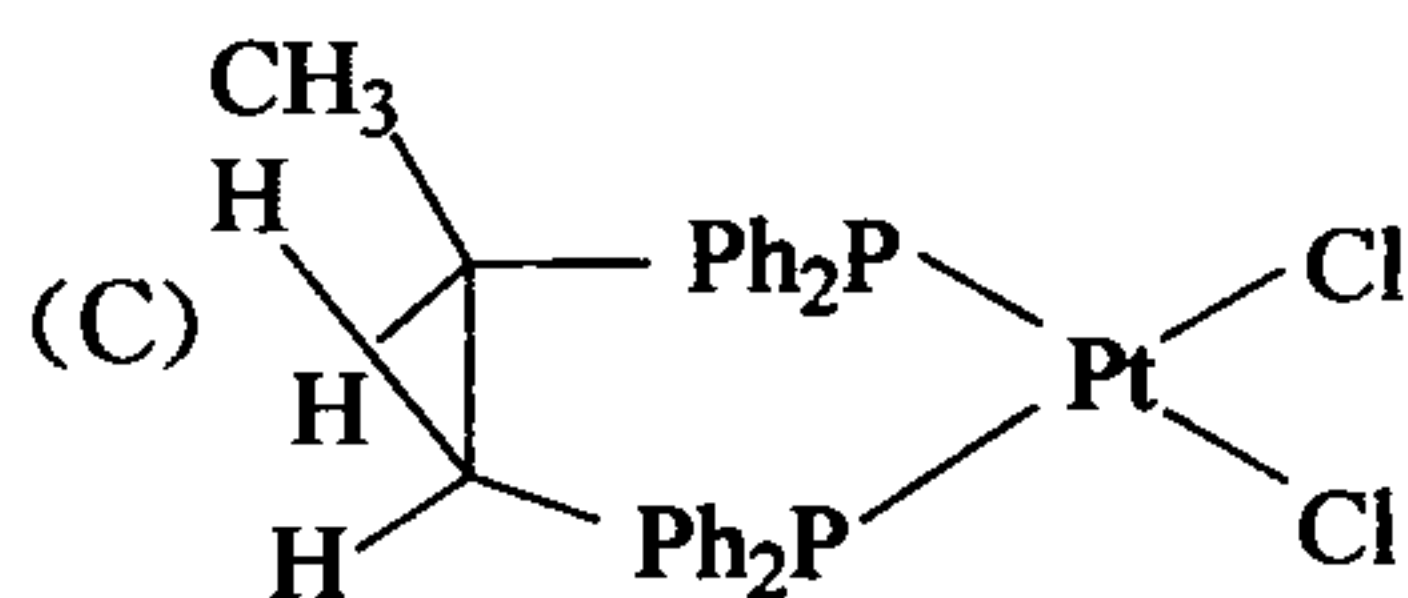
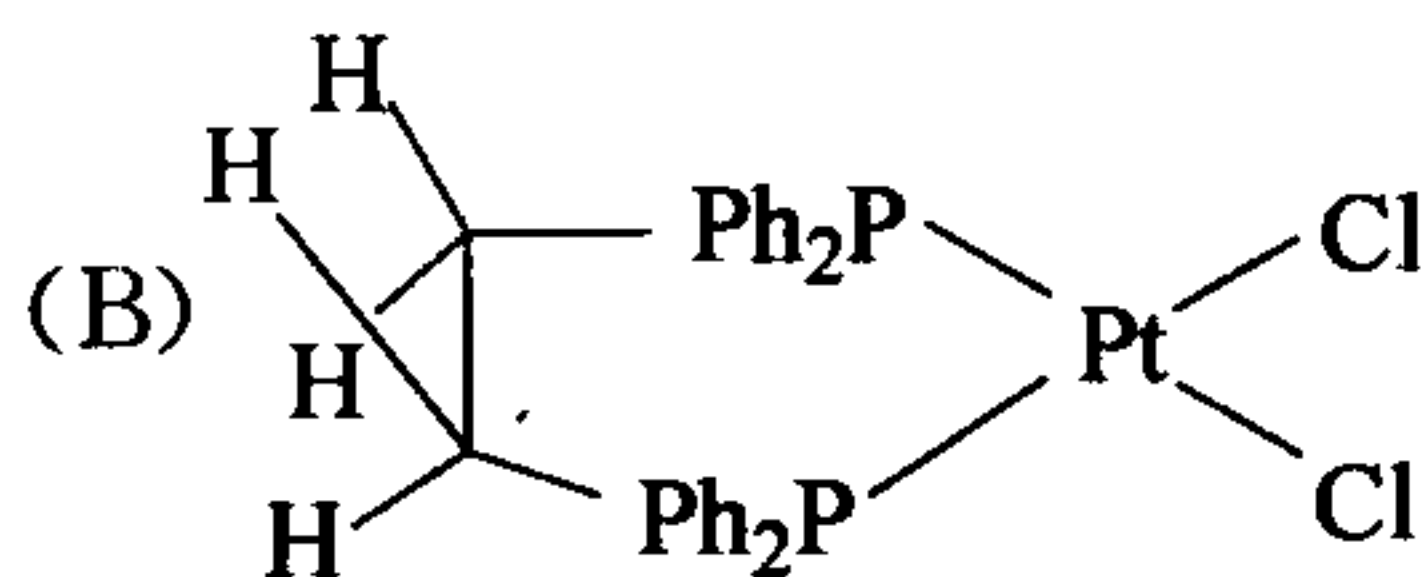
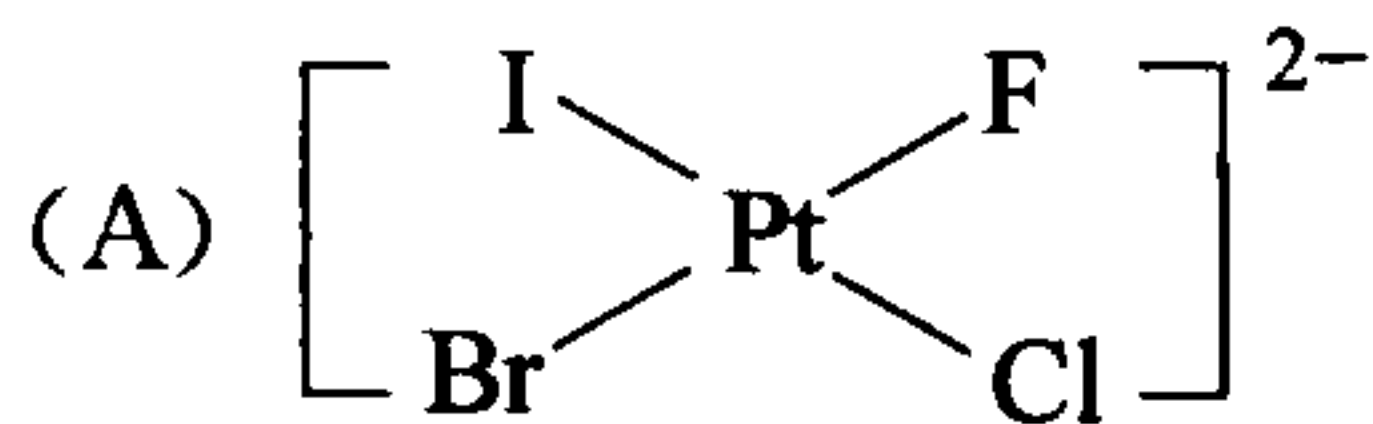
(A) 	(B) 	(C) 	(D) 
-----------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------
7. 对于燃料电池:  $\text{Pt}, \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) | \text{ZrO}_2(\text{s}) | \text{O}_2, \text{Pt}$ , 其放电时, 负极反应为 ( )  
(A)  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}_2$   
(B)  $\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}^{2-} - 26\text{e} \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$   
(C)  $\text{C}_4\text{H}_{10} + 8\text{H}_2\text{O} - 26\text{e} \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 26\text{H}^+$   
(D)  $(13/2)\text{O}_2 + 26\text{e} \longrightarrow 13\text{O}^{2-}$
8. 简单立方晶体的空间利用率是六方最紧密堆积的空间利用率的 ( )  
(A) +2 (B) 1/2 (C)  $\sqrt{2}$  (D)  $\sqrt{2}/2$

9. 在  $\text{Mn}(\text{CH}_3)_2(\text{NO})_3$  ( $\text{M}-\text{N}=\text{O}$  属直线型) 中 Mn 的氧化数为  
 (A) +2 (B) 0 (C) -1 (D) -2
10. 下列物种中, 键角大小的顺序正确的是 ( )  
 (A)  $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2^- > \text{NO}_2$  (B)  $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2 > \text{NO}_2^-$   
 (C)  $\text{NO}_2 > \text{NO}_2^+ > \text{NO}_2^-$  (D)  $\text{NO}_2 > \text{NO}_2^- > \text{NO}_2^+$
11. 在立方面心晶胞中, A 原子占据立方体的顶点, B 原子占据立方体的面心, X 原子占有 A、B 原子围成的所有正四面体和正八面体空隙, 则该晶体的化学式为 ( )  
 (A)  $\text{AB}_3\text{X}_2$  (B)  $\text{AB}_3\text{X}_4$  (C)  $\text{AB}_3\text{X}_8$  (D)  $\text{AB}_3\text{X}_{12}$
12. 从下表列出元素的 6 级电离能(eV)数据, 断定该元素最有可能的是 ( )
- |  | $\text{IE}_1$ | $\text{IE}_2$ | $\text{IE}_3$ | $\text{IE}_4$ | $\text{IE}_5$ | $\text{IE}_6$ |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|  | 11            | 24            | 48            | 64            | 392           | 490           |
- (A) B (B) C (C) N (D) O

13. 由 10 个  $\text{VO}_6$  () 堆积组成的阴离子团的化学式为 ( )

- (A)  $\text{V}_{10}\text{O}_{30}^{10-}$  (B)  $\text{V}_{10}\text{O}_{32}^{14-}$  (C)  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  (D)  $\text{V}_{10}\text{O}_{26}^{2-}$

14.  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BrO}_4^-$  和  $\text{IO}_4^-$  氧化性能力大小的顺序是 ( )  
 (A)  $\text{ClO}_4^- > \text{BrO}_4^- > \text{IO}_4^-$  (B)  $\text{ClO}_4^- > \text{IO}_4^- > \text{BrO}_4^-$   
 (C)  $\text{ClO}_4^- < \text{BrO}_4^- > \text{IO}_4^-$  (D)  $\text{IO}_4^- > \text{BrO}_4^- > \text{ClO}_4^-$
15. 下列物种中, 属于有机金属化合物的是 ( )  
 (A)  $\text{Co}(\text{bipy})_3^{3+}$  (B)  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$   
 (C)  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$  (D)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
16. 下列配合物或配离子中, 具有光学活性的是 ( )



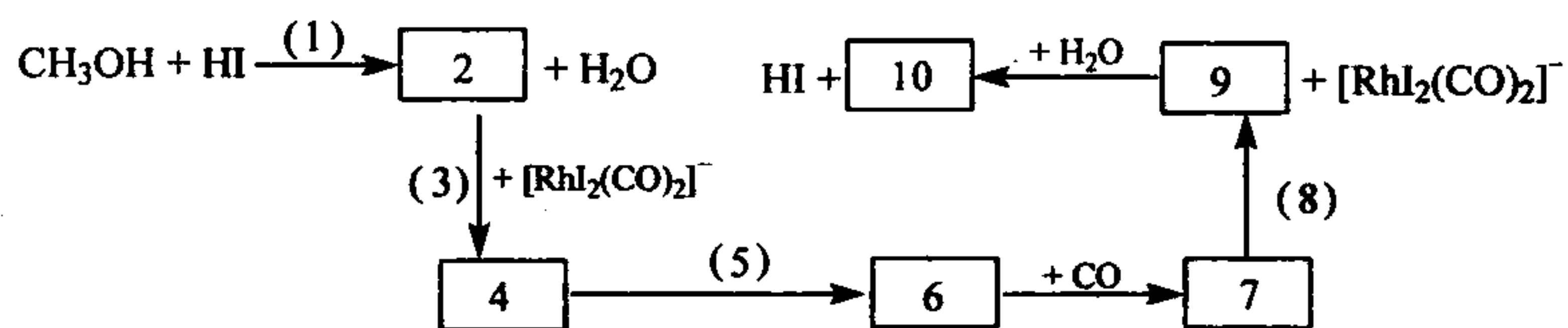
17. 下列氢化物中,不属于典型的离子氢化物的是 ( )  
 (A) NaH (B) KH (C) BeH<sub>2</sub> (D) BaH<sub>2</sub>
18. 在石墨晶体中碳原子层与碳原子层之间的作用力为 ( )  
 (A) 配位键 (B) 共价键 (C) 双键 (D) 范德瓦耳斯力
19. 稀的碱金属液氨溶液之所以呈蓝色,是由于 ( )  
 (A) 溶液中存在非碱金属杂质 (B) 溶液中形成离子对  
 (C) 溶液中存在碱金属负离子 (D) 溶液中存在氨合电子
20. 下列混合酸中,能溶解金属 Au 和 Pt 的是 ( )  
 ① H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HCl ② HNO<sub>3</sub>-HCl ③ HN<sub>3</sub>-HCl ④ H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>-HCl  
 ⑤ HClO<sub>3</sub>-HCl  
 (A) ①、② (B) ①、③ (C) ②、③、④、⑤ (D) 全部

## 二、填空题(30分)

1. *trans*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)Cl]及[(H<sub>3</sub>N)<sub>3</sub>Co-O-Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>的名称分别为 ①、②。



2. 在元素周期表中,镧系元素属 ① 族元素,其特征氧化态为 ②。镧系元素的化合物的化学键一般显 ③ 性。元素铈还有 ④ 氧化态,因为 ⑤。元素铕还有 ⑥ 氧化态,因为 ⑦。由于 ⑧,使得 ⑨、⑩ 离子的半径落在镧系元素离子之间,这些元素又统称为 ⑪ 元素。
3. 试写出下列①~⑩的产物结构式或化学反应类型。



4. 稀溶液的依数性是指在稀溶液中,溶剂的蒸气压下降、①、②和③数值,只与一定量溶液中的溶质的④有关,而与溶质的⑤无关。在中间放置⑥的U型管两边放置浓度不等的溶液,⑦溶液的液面高。

## 三、正确书写化学(或离子)反应方程式(10分)

- 叠氮酸铅的分解反应。
- 在液氨中氯化铵与氯化铋(Ⅲ)反应。
- 在碱性条件下,四氧化三铁与次氯酸盐反应。
- 氯化亚汞氨解反应。



5. 煤中的黄铁矿用浓的含  $\text{Fe}^{3+}$  离子溶液去除。

#### 四、正确书写下列各物种的结构式(10分)

1.  $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$       2.  $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$       3. 15-冠(5)      4. 环- $(\text{NSOCl})_3$

5.  $\text{CrO}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

#### 五、回答问题(30分)

1. 已知两种弱酸  $\text{HA}_1$  和  $\text{HA}_2$  的原始浓度分别为  $c_1$  和  $c_2$ , 电离常数分别为  $K_1$  和  $K_2$ 。试证明溶液中的  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c_1 + K_2 c_2}$ 。(  $c_1/K_1$  和  $c_2/K_2$  都大于 500)

2. 有一种 AB 型碱金属盐的阴离子, 含 C、N、O、H 等元素。元素分析表明, 其质量分数为: C 16.44%, N 38.36%, O 43.81%, 其式量为 73.038。

(1) 试求该式量下的阴离子化学式。

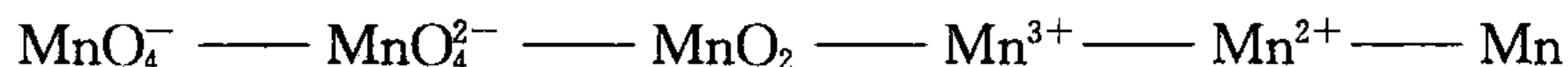
(2) 画出稳定的、对称性高的该阴离子的所有共振结构式, 标出形式电荷, 计算各原子之间的键级。

(3) 指出该阴离子中参与杂化的原子的杂化类型和化学键类型。

3. 根据下列数据( $\text{pH}=0$ ), 回答问题:

电极反应	$\Delta_r G$ (1 eV = 96.5 kJ·mol <sup>-1</sup> )	氧化数
$\text{Mn}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Mn}$	-227.7 kJ (-2.3 eV)	+2
$\text{Mn}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Mn}$	-82.03 kJ (-0.85 eV)	+3
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \longrightarrow \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	9.65 kJ (0.1 eV)	+4
$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e \longrightarrow \text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O}$	445.8 kJ (4.62 eV)	+6
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e \longrightarrow \text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O}$	499.9 kJ 5.18 eV	+7

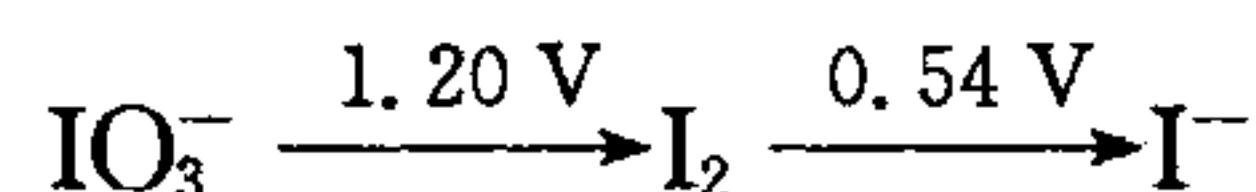
(1) 完成下列锰的元素电势图( $\text{pH}=0$ )



(2) 根据以上锰的氧化态自由能数据或锰的元素电势图, 说明在酸性介质中  $\text{MnO}_4^-$  的还原产物一般为  $\text{Mn}^{2+}$ 。

(3) 计算  $\text{pH}=0$  条件下,  $\text{Mn}^{3+}$  歧化反应的热力学平衡常数。

(4) 已知在酸性条件下, 碘元素的电势图为:



讨论  $\text{KMnO}_4$  溶液和  $\text{KI}$  溶液在酸性条件下的反应情况(写出反应方程式):

(a)  $\text{KMnO}_4$  过量, (b)  $\text{KI}$  过量。

#### 六、推断题(15分)

某银白色金属 A 在空气中容易生成化合物 B 而使其钝化。经灼烧过的化合物 B 难溶于酸, 也难溶于碱, 但和  $\text{KHSO}_4$  形成熔体而转变成可溶性的硫酸盐 C 和

D. 冷却后的熔体经水浸取后,溶液呈淡紫色或紫色,用适量碱溶液处理该溶液,可得到墨绿色沉淀 E。该沉淀 E 可溶于酸而变成含 A 水合离子的溶液,也可与碱作用生成 F 离子而溶解。煮沸后 F 水解又生成沉淀 E。F 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  共沸变成黄色溶液 G,酸化 G 时变成橙红色溶液 H。向 H 溶液中加入少许  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液和乙醚,溶液变为蓝色 I。I 静置时转变成含 A 的离子的溶液且有气体 J 放出。在一定浓度 A 的水合离子的溶液中加入适量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  或其溶液,便可得到一种紫红色的晶体 K。在 G 溶液中滴加  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  有黄色沉淀 L 生成。沉淀 L 能溶解在过量的  $\text{HNO}_3$  中,生成 H 溶液;也能溶于过量碱中,生成 G 和 M 离子。试写出 A~M 所代表的物种的化学式,并写出 H 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应,由 I 生成气体 J 反应的离子方程式。

### 七、计算题(15 分)

1. 试求在  $\text{pH}=4$  的缓冲溶液中,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  的溶解度。

(已知  $K_{\text{sp},\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2.34 \times 10^{-9}$ ,  $K_{\text{a}_1,\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5.90 \times 10^{-2}$ ,  $K_{\text{a}_2,\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 6.40 \times 10^{-5}$ )

2. 已知:  $\text{pH}=0$  时,  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = +1.776\text{V}$ ,  $\text{pH}=14$  时,  $\varphi_{\text{HO}_2^\ominus/\text{OH}^\ominus}^\ominus = +0.878\text{V}$ 。试计算:

(1) 298 K 时,酸常数  $K_{\text{a},\text{H}_2\text{O}_2}$  和碱常数  $K_{\text{b},\text{HO}_2^\ominus}$ 。

(2)  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时,溶液中的  $\text{H}^+$  离子浓度。

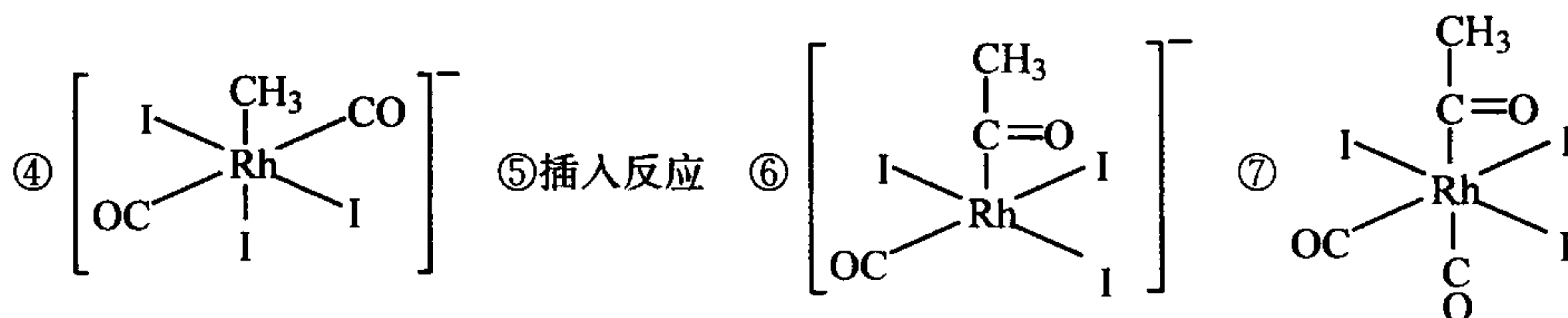
## 参 考 答 案

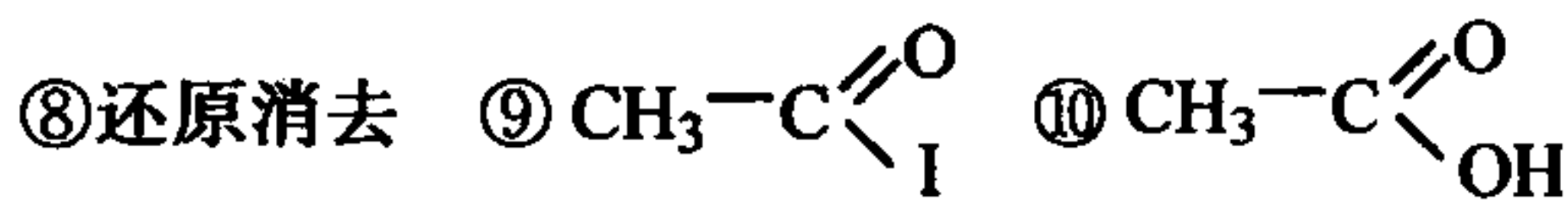
### 一、选择题(共 40 分,每小题 2 分)

1. (D) 2. (A) 3. (C) 4. (A) 5. (D) 6. (A) 7. (B) 8. (D) 9. (C)  
 10. (B) 11. (D) 12. (B) 13. (C) 14. (C) 15. (C) 16. (C) 17. (C) 18. (D)  
 19. (D) 20. (C)

### 二、填空题(30 分,每空 1 分)

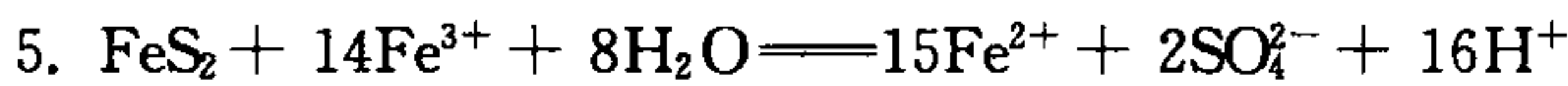
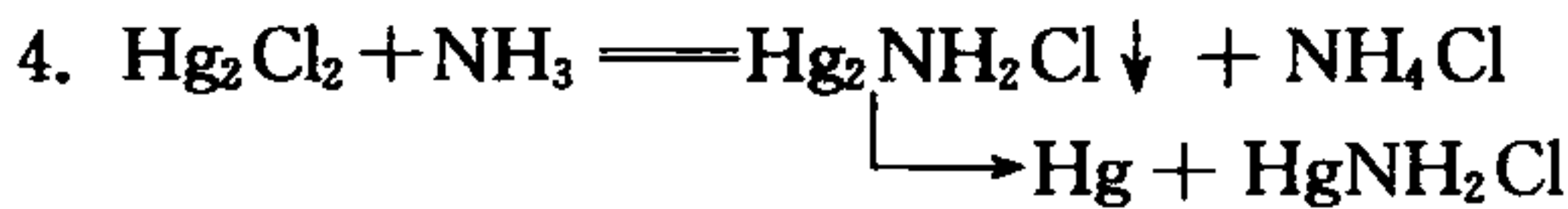
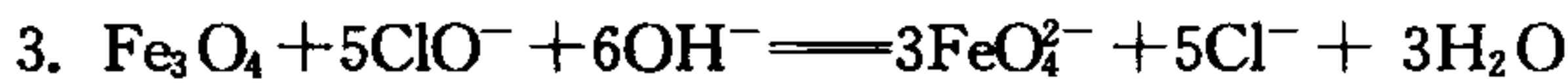
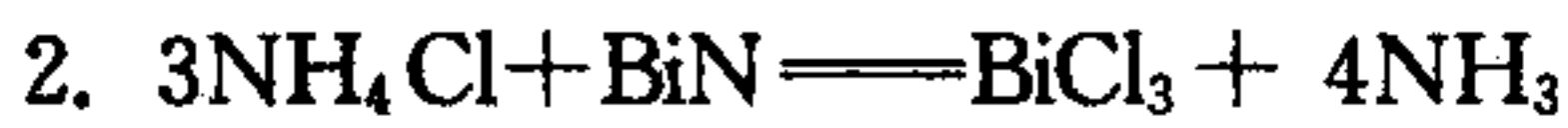
1. ①反式-氯·硝基·二氨合铂(II) ②氯化  $\mu$ -氨基·二( $\mu$ -羟)·二[三氨合钴(III)]  
 2. ① III B ② +3 ③ 离子性 ④ +4 ⑤  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  的价电子构型为  $4f^0$ ,  $4f$  轨道全空,稳定 ⑥ +2  
 ⑦  $\text{Eu}^{2+}$  的价电子构型为  $4f^7$ ,  $4f$  轨道半满,稳定 ⑧ 镧系收缩 ⑨  $\text{Sc}^{3+}$  ⑩  $\text{Y}^{3+}$  ⑪ 稀土。  
 3. ① 酯化反应 ②  $\text{CH}_3\text{I}$  ③ 氧化加成



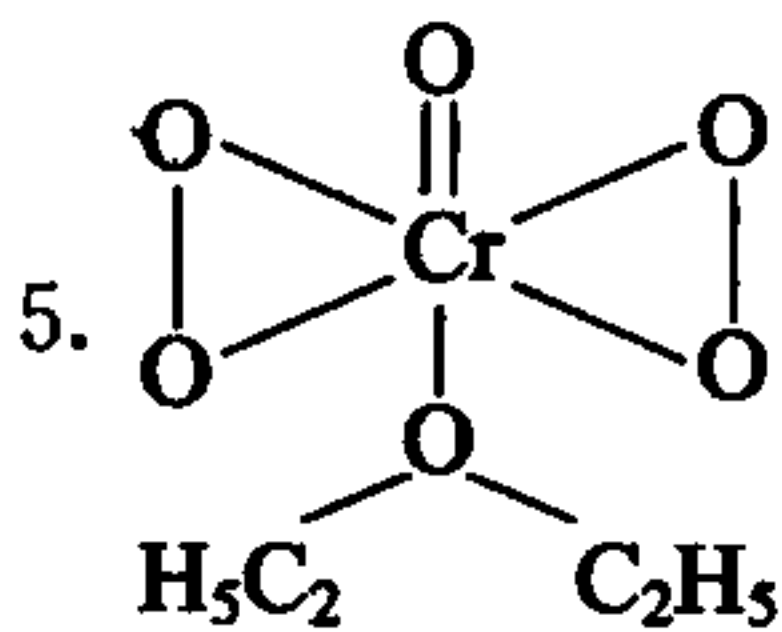
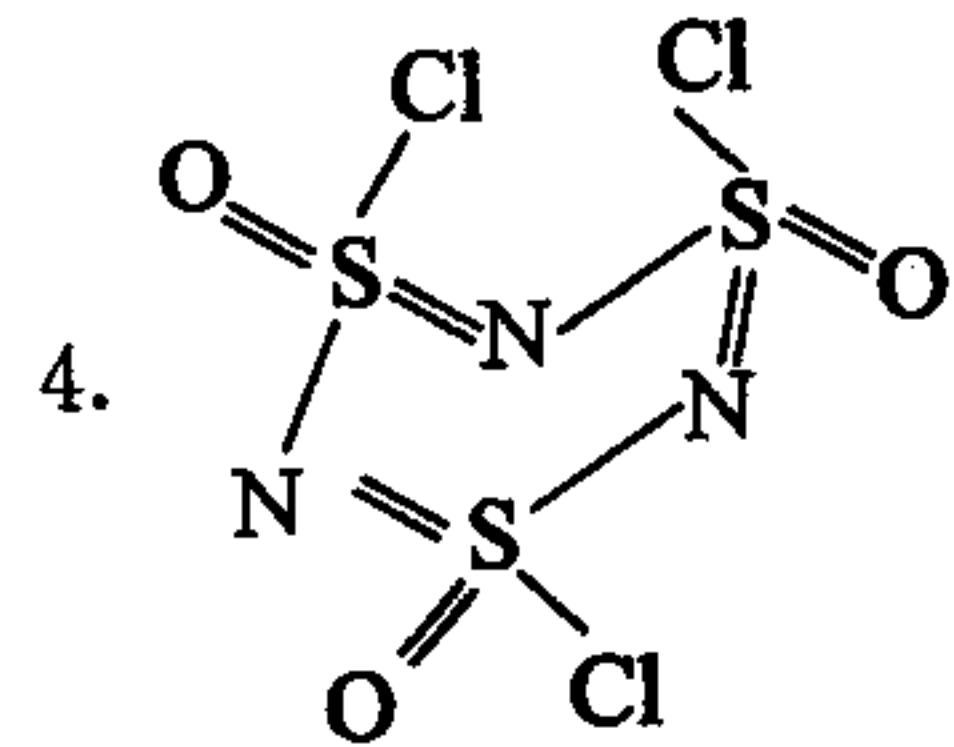
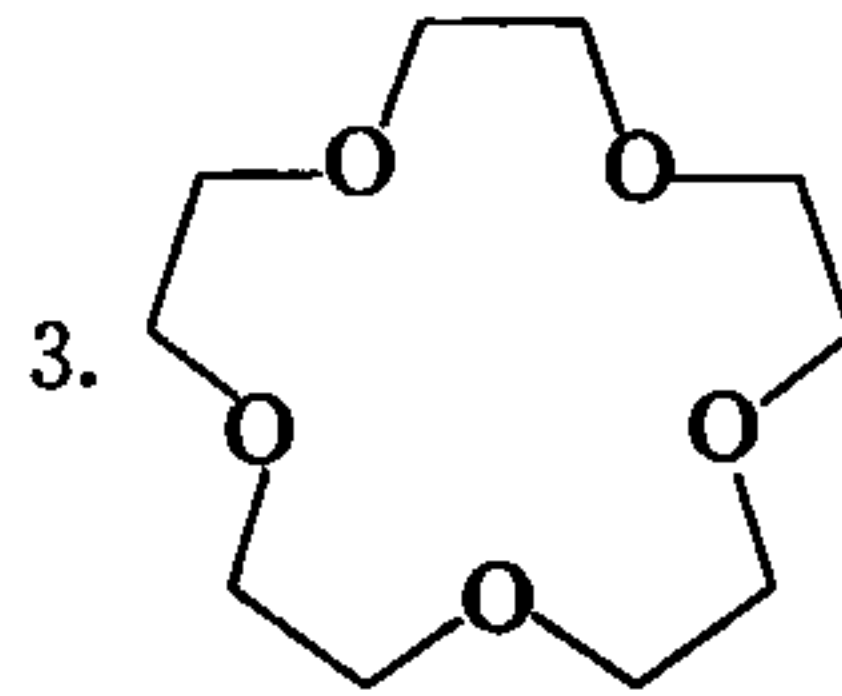
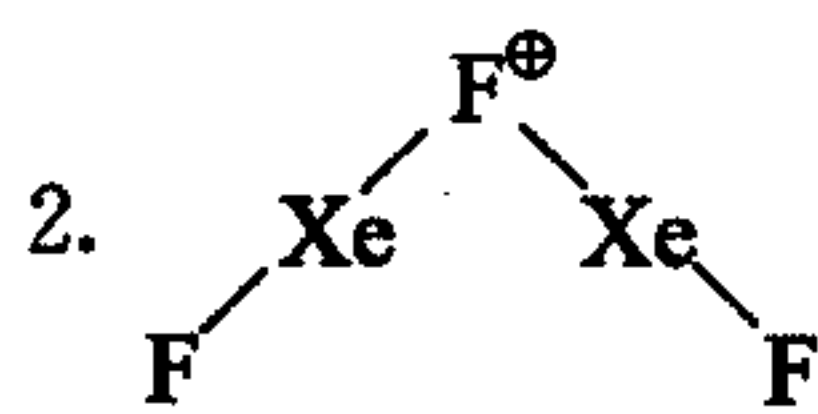
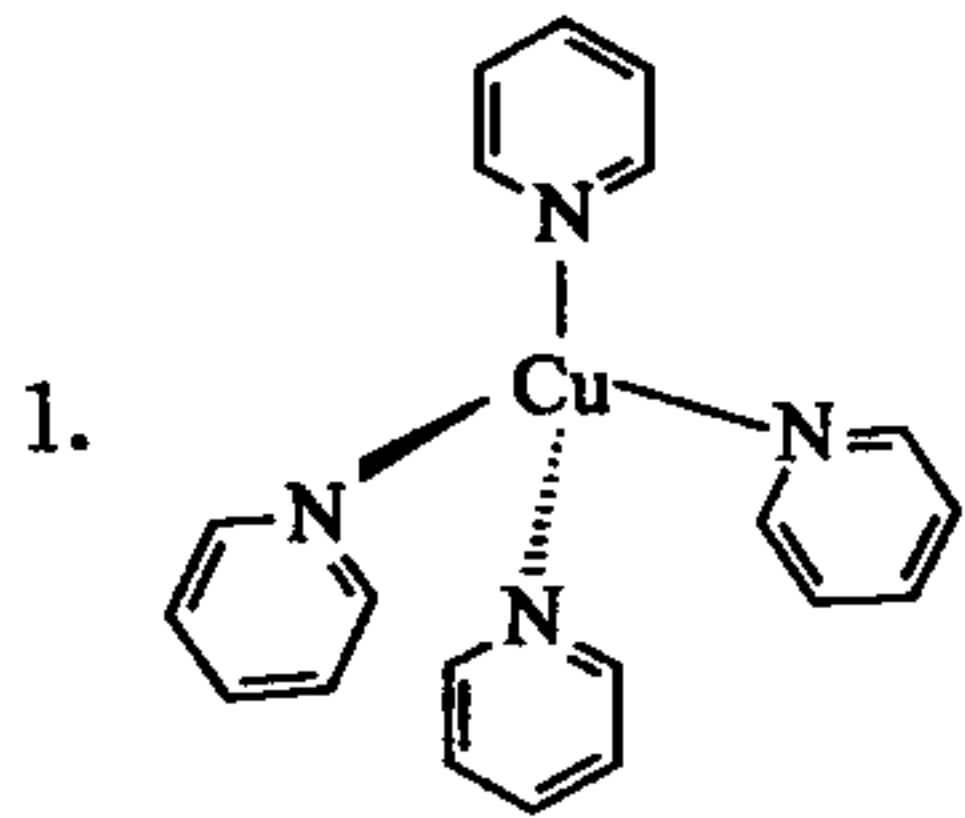


4. ①凝固点降低 ②沸点升高 ③溶液的渗透压;(任意次序) ④粒子数 ⑤本质(或性质)  
⑥半透膜 ⑦浓

三、(10分,每小题2分)



四、(10分,每小题2分)



五、(30分)

1. (6分)证明:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]} \quad (1 \text{分})$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]} \quad (1 \text{分})$$

根据物料平衡:

$$c_1 = [\text{A}_1^-] + [\text{HA}_1], \quad c_2 = [\text{HA}_2] + [\text{A}_2^-] \quad (1 \text{分})$$

根据电荷守恒:

$$[\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \quad (1 \text{分})$$

∴

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 c_1}{[\text{H}^+] + K_1} + \frac{K_2 c_2}{[\text{H}^+] + K_2} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (1 \text{分})$$

当

$$[\text{H}^+] \gg K_1, [\text{H}^+] \gg K_2$$

则有

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c_1 + K_2 c_2 + K_w}$$

∴

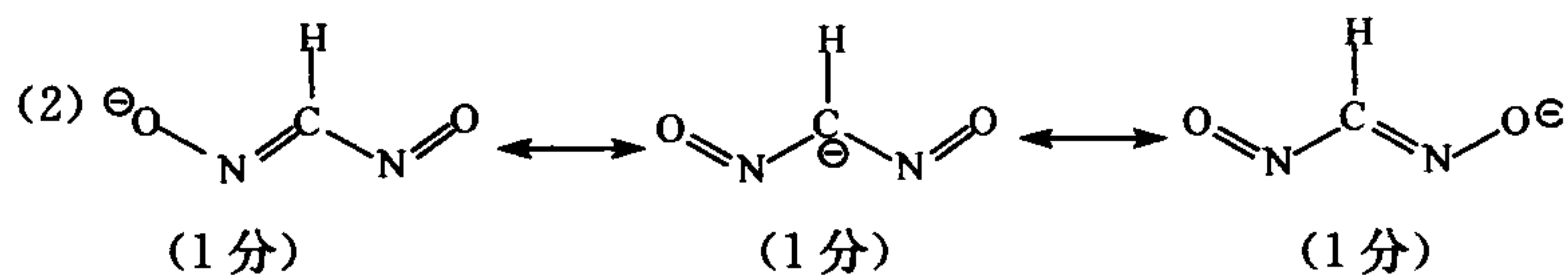
$$K_w \ll K_1 c_1 + K_2 c_2$$

∴

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c_1 + K_2 c_2} \quad (1 \text{分})$$

2. (12分)

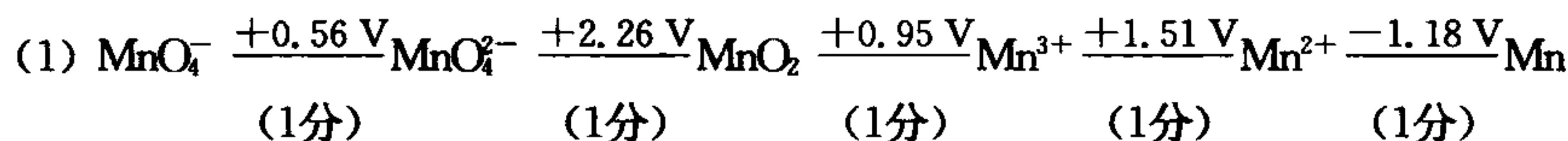
(1)  $[\text{CN}_2\text{O}_2\text{H}]^-$  (2分)



C—H 键级 1 (1分), C—N 键级  $1\frac{1}{3}$  (1分), N—O 键级  $1\frac{2}{3}$  (1分)。

(3) C 原子  $sp^2$  (1分), N 原子  $sp^2$  (1分), 5 个  $\sigma$  键 (C—H, C—N, N—O) (1分), 1 个  $\Pi$  (1分)。

3. (12分)



(2) 因为  $\text{MnO}_4^{2-}$  会歧化 (1分),  $\text{MnO}_2$  在酸性介质中氧化能力仍很强 (1分),  $\text{Mn}^{3+}$  会歧化 (1分), 所以在酸性条件下,  $\text{MnO}_4^-$  的还原产物一般是较稳定的  $\text{Mn}^{2+}$ 。

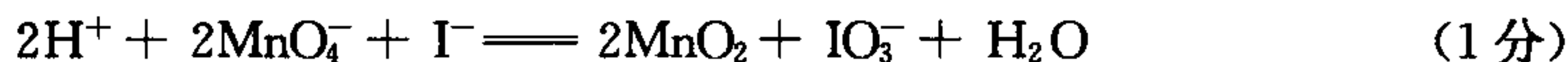


$$\epsilon^\ominus = \varphi_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}}^\ominus - \varphi_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}}^\ominus = 1.51 - 0.95 = 0.56 \text{ (V)}$$

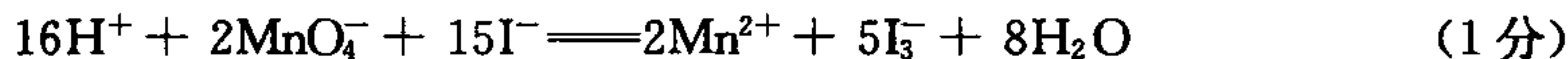
$$\lg K^\ominus = \frac{n\epsilon^\ominus}{0.0592} = \frac{0.56}{0.0592} = 9.49$$

$$K^\ominus = 2.88 \times 10^9 \quad (2\text{分})$$

(4) (a)  $\text{KMnO}_4$  过量:



(b) KI 过量:

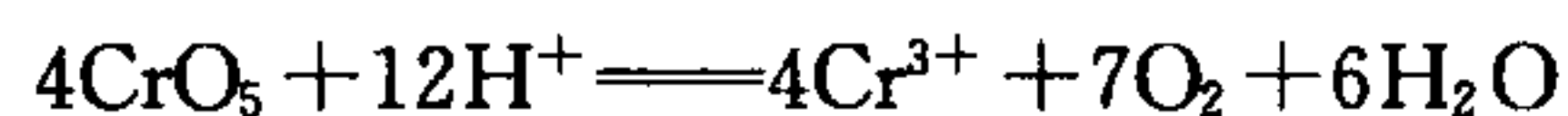


六、推断题 (15分, 每个化学式与方程式各 1分)

A. Cr B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  C.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  D.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  E.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  F.  $\text{CrO}_2^-$  或  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$

G.  $\text{CrO}_4^{2-}$  H.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  I.  $\text{CrO}_5$  J.  $\text{O}_2$  K.  $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  L.  $\text{PbCrO}_4$

M.  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  或  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$



七、计算题 (15分)

1. (5分) 解:

由于  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的水解, 所以

$$s_0 = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

$$s_0 = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) \quad (1\text{分})$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s_0[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (1\text{分})$$



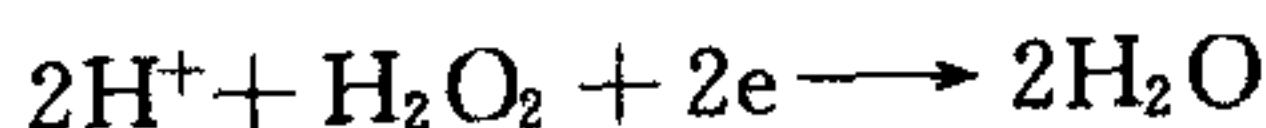
$$\therefore [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{s_0} \quad (1 \text{分})$$

$$s_0 = \frac{K_{sp}}{s_0} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

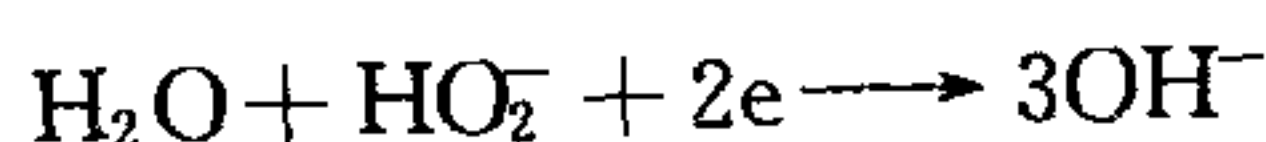
$$s_0^2 = 2.34 \times 10^{-9} \times \left( 1 + \frac{10^{-4}}{6.40 \times 10^{-5}} + \frac{10^{-8}}{5.90 \times 10^{-2} \times 6.40 \times 10^{-5}} \right) \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore s_0 = 7.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (1 \text{分})$$

2. (10分)解:(1)



$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1 \text{分})$$



$$\varphi_{\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{OH}^-]^3} \quad (1 \text{分})$$

当  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{HO}_2^-/\text{OH}^-}$  时:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}_2] = \varphi_{\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{OH}^-]^3} \quad (1 \text{分})$$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \varphi_{\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{OH}^-]^3} - \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$1.776 - 0.878 = \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{OH}^-]^3 [\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$0.898 = \frac{0.0592}{2} \lg \frac{K_{a,\text{H}_2\text{O}_2}}{K_w^3} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore K_{a,\text{H}_2\text{O}_2} = 2.18 \times 10^{-12} \quad (2 \text{分})$$

$$K_{b,\text{HO}_2^-} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HO}_2^-]} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{1}$$

$$= \frac{K_w}{K_{a,\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{2.18 \times 10^{-12}} = 3.62 \times 10^{-3} \quad (2 \text{分})$$

(2)根据电荷守恒:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HO}_2^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a,\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_w + K_{a,\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w + K_{a,\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1 \times 10^{-14} + 2.18 \times 10^{-12}} = 1.48 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad (2 \text{分})$$

**附录 5 中国科学院—中国科学技术大学  
2007 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题  
无机化学试题及参考答案**

**一、选择题(每小题 2 分,共 40 分,只有一个最佳的答案)**

1. 下列化合物中,有可能形成类金刚石结构的是 ( )  
(A) 磷化铝 (B) 碘化银 (C) 氧化铅(II) (D) 氧化铝
2.  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  分子中,Cl 的实际氧化态为 ( )  
(A) +1,+7 (B) +4 (C) +3,+5 (D) +2
3. 已知  $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus = +1.26 \text{ V}$ , 则  $p_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$ 、 $\text{pH} = 7.00$  条件下,  $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  值为 ( $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ ) ( )  
(A) +1.146V (B) +0.835V (C) -0.439V (D) +1.25V
4. 已知  $\varphi_{\text{PuO}_2^{2+}(\text{aq})/\text{PuO}_2^+(\text{aq})}^\ominus = +1.02 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{PuO}_2^+(\text{aq})/\text{Pu}^{4+}(\text{aq})}^\ominus = +1.04 \text{ V}$ , 下列说法中,正确的是 ( )  
(A)  $\text{PuO}_2^{2+}$  必定可以氧化  $\text{Pu}^{4+}$   
(B)  $\text{Pu}^{4+}$  必定可以还原  $\text{PuO}_2^{2+}$   
(C)  $\text{PuO}_2^+$  既是氧化剂又是还原剂  
(D)  $\text{PuO}_2^+$  在  $\text{pH} = 0$  的酸性溶液中能稳定存在
5. La、Ce 与  $\text{F}_2(\text{g})$  反应的产物为 ( )  
(A)  $\text{LaF}_4$  (B)  $\text{LaF}_2$  (C)  $\text{CeF}_4$  (D)  $\text{CeF}_3$
6. 在  $[(\text{CO})_3\text{Co}-\text{Ni}(\text{CO})_3]^z$  中,  $z$  值为 ( )  
(A) 3+ (B) 3- (C) (1)- (D) 2-
7.  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  易于键连二甲亚砷分子中的 ( )  
(A) C 原子 (B) H 原子 (C) O 原子 (D) S 原子
8. 下列铬的配离子中,分裂能最大的是 ( )  
(A)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  (B)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$   
(C)  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  (D)  $[\text{CrF}_6]^{3-}$
9.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$  配离子的几何构型是 ( )  
(A) 平面四方 (B) 变形平面四方 (C) 正四面体 (D) 变形四面体

10. 亮绿色的  $\text{Xe}_2^+$  已被确定。该物种的键级为 ( )  
 (A) 0 (B) 1/2 (C) 1 (D) 3/2
11. 硼元素可形成三个等电子体阴离子:  $\text{BO}_2^-$ 、 $\text{BC}_2^{5-}$  和  $\text{BN}_2^{n-}$ , 则  $\text{BN}_2^{n-}$  中的  $n$  值为 ( )  
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
12. 对于理想溶液: ① $\Delta H_{\text{mix}}=0$ , ② $\Delta S_{\text{mix}}=0$ , ③ $\Delta V_{\text{mix}}=0$ , ④ $\Delta G_{\text{mix}}=0$ , 正确的等式数目有 ( )  
 (A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
13.  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq})$  的平衡常数  $K$  与  $K_{\text{sp, CaC}_2\text{O}_4}$ ,  $K_{\text{a1, H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ ,  $K_{\text{a2, H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  的关系式为 ( )  
 (A)  $K = K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}$  (B)  $K = K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{a1}} / K_{\text{a2}}$   
 (C)  $K = K_{\text{sp}} / (K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}})$  (D)  $K = K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{a2}} / K_{\text{a1}}$
14. 下列关于  $\text{NaHS}$  的叙述正确的是 ( )  
 (A)  $\text{NaHS}$  显酸性, 因为  $K_{\text{a1}} > K_{\text{a2}}$   
 (B)  $\text{NaHS}$  显酸性, 因为  $K_{\text{a1}}$  小于  $\text{Na}_2\text{S}$  的  $\overline{K_{\text{b1}}}$   
 (C)  $\text{NaHS}$  显碱性, 因为  $\text{Na}_2\text{S}$  的  $\overline{K_{\text{b1}}}$  大于  $\overline{K_{\text{b2}}}$   
 (D)  $\text{NaHS}$  显碱性, 因为  $\overline{K_{\text{b2}}}$  大于  $K_{\text{a2}}$
15. 反应  $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{D}(\text{g})$ , 在温度  $T$  时,  $K_p^\ominus = 1$  ( $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ )。若温度恒定为  $T$ , 在一真空容器中通入  $\text{A}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{D}$  三种理想气体, 它们的分压恰好皆为  $100 \text{ kPa}$ 。在此条件下, 反应 ( )  
 (A) 从右向左进行 (B) 从左向右进行  
 (C) 处于平衡状态 (D) 条件不全, 无法判断
16. 对于  $\text{CsBr}_3$ , 下列叙述正确的是 ( )  
 (A)  $\text{CsBr}_3$  是共价化合物 (B)  $\text{CsBr}_3$  中含  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Br}_3^-$  离子  
 (C)  $\text{CsBr}_3$  中含  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Br}^-$  离子 (D)  $\text{CsBr}_3$  中含  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Br}^-$  和  $\text{Br}_2$  分子
17. 下列分子中, 各原子从左到右的杂化类型依次为  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}$ ,  $\text{sp}$  的分子是 ( )  
 (A)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  (B)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$   
 (C)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  (D)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
18. 在 bcp 堆积的金属晶体(晶胞参数为  $a$ )中, 金属原子之间最近的距离为 ( )  
 (A)  $a/2$  (B)  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$  (C)  $\sqrt{2}a$  (D)  $\frac{\sqrt{3}}{2}a$
19. 在  ${}_{92}^{232}\text{X} \rightarrow {}_{89}^{220}\text{Y}$  的放射性衰变中, 发射出的  $\alpha$  粒子和  $\beta$  粒子数为 ( )

(A)  $3\alpha$  和  $2\beta$       (B)  $5\alpha$  和  $3\beta$       (C)  $3\alpha$  和  $3\beta$       (D)  $5\alpha$  和  $5\beta$

20.  $N_2$  和  $O_2$  分别可以转变成  $N_2^-$  和  $O_2^-$ 。与  $N_2$  与  $O_2$  相比较,下列叙述中错误的是 ( )

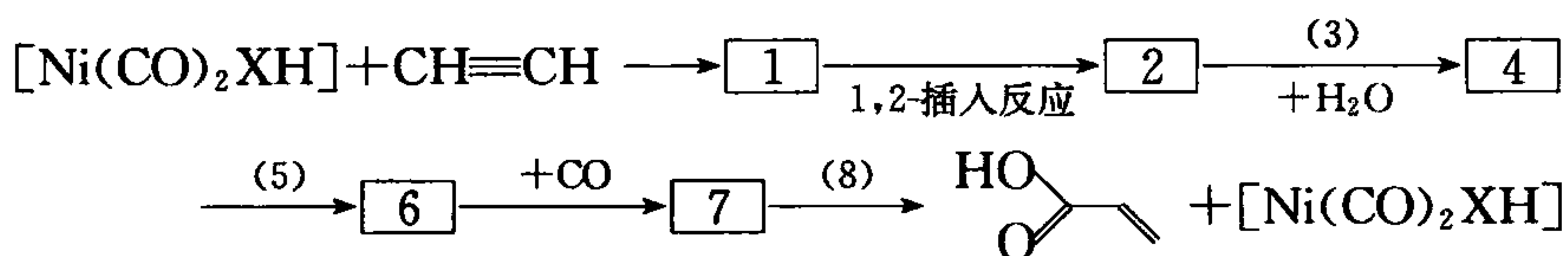
(A) 在  $N_2^-$  中, N—N 键减弱      (B) 在  $O_2^-$  中, O—O 键长增加  
(C) 在  $O_2^-$  中, 键级减小      (D)  $N_2^-$  是反磁性的

## 二、填空题(每空 1 分,共 30 分)

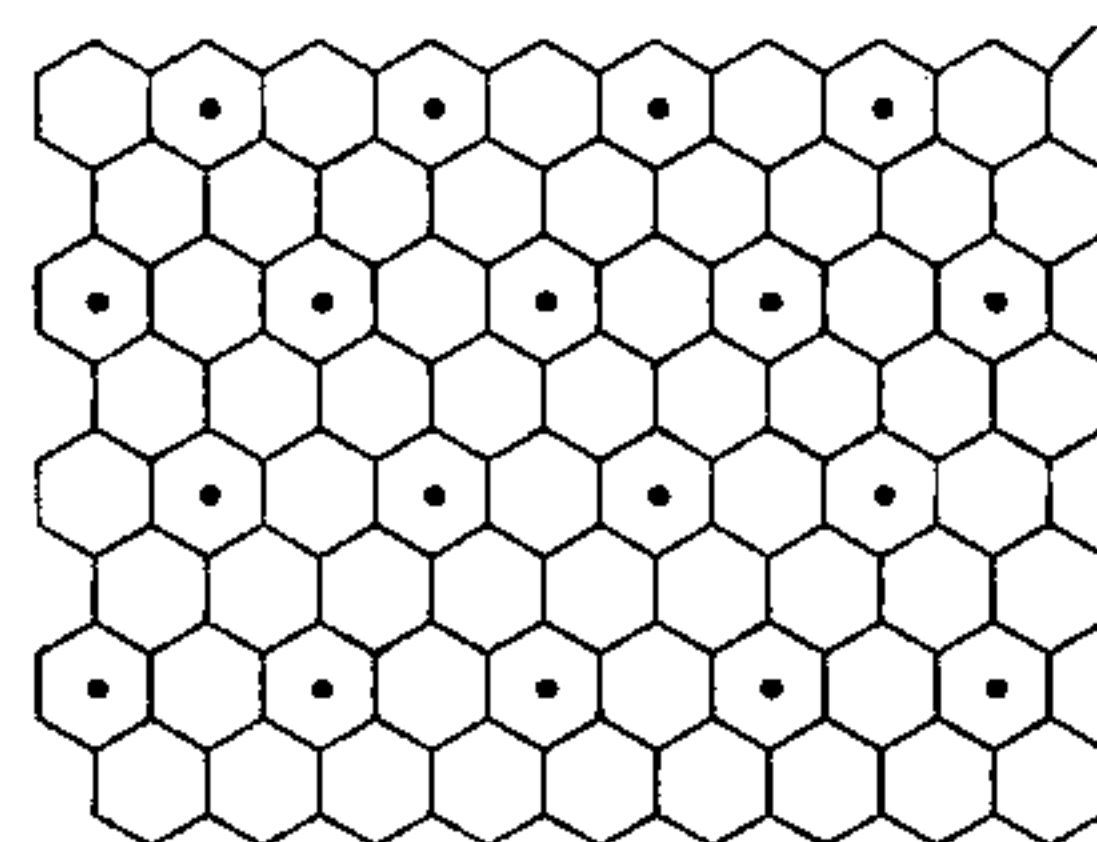
1. (8 分)  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  与  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  有明显不同的几何构型。 $[Ni(CN)_4]^{2-}$  的几何构型为 ①,  $Ni^{(II)}$  采取 ② 杂化,  $Ni^{(II)}$  周围的电子构型为 ③。 $[Zn(CN)_4]^{2-}$  的几何构型为 ④,  $Zn^{(II)}$  采取 ⑤ 杂化,  $Zn^{(II)}$  周围的电子构型为 ⑥。中心体  $Ni^{(II)}$  和  $Zn^{(II)}$  的 3d 轨道在各自晶体场中分别被分裂成 ⑦ 组和 ⑧ 组能级。

2. (8 分) 当过氧化氢加入强碱溶液中,过氧化氢可以作为 ①, 其离子方程式为 ②。其反应生成的负离子可以与铬酸钾碱性溶液发生氧化—还原反应,生成  $K_3CrO_8$ 。在该反应中,前者负离子既作 ③ 剂,又作 ④ 剂,其离子方程式为 ⑤。在  $K_3CrO_8$  中,铬元素的实际氧化态为 ⑥,氧元素的实际氧化态为 ⑦,  $K_3CrO_8(aq)$  被酸酸化的离子方程式为 ⑧。

3. (8 分) 试写出下列各步反应中的产物结构式和重要的化学反应类型。



4. (6 分) 石墨很容易与熔融的碱金属或它们的蒸气反应,生成一系列石墨插层(嵌入)化合物。右图是  $C_xK$  中 K(•) 原子在石墨层上的投影的二维示意图。从图中可知  $C_xK$  的  $x=$  ①,  $C_xK$  中金属与石墨层之间的作用力是 ②。 $C_xK$  是路易斯 ③ (酸或碱)。 $C_xK$  与水可以发生两类反应,其反应方程式为 ④、⑤。 $C_xK$  中 K 元素含量只能减少、不能增加的原因是 ⑥。



## 三、正确书写下面化学(或离子)反应方程式(每小题 2 分,共 10 分)

1. 磷化氢溶于液氨中。
2. 在碱性条件下,三硫化二砷与过氧化氢反应的离子方程式。
3. 在碱性条件下,气态  $XeF_6$  (等摩尔)同时发生歧化和氧化还原反应的离子方程式。
4. 汽车受撞击后,汽车安全气囊内发生的反应方程式。



5. 在酸性条件下,四氧化三铅与硫酸锰溶液反应的离子方程式。

#### 四、正确书写下列物种的结构式(每小题 2 分,共 10 分)

1.  $S_4(NH)_4$       2.  $[C(CN)_3]^-$       3.  $[B_2O_4(OH)_4]^{2-}$   
4. 六方硫化锌晶胞    5.  $[(C_5H_5)Cr(NO)_2]_2$  (其中  $\nu_{NO}$  有两类红外伸缩振动频率)

#### 五、回答下面问题(25 分)

1. (14 分)在 398 K,  $Hg_2Cl_4(g)(A) + Al_2Cl_6(g)(B) \rightarrow 2HgAlCl_5(g)(C)$  反应的  $\Delta_r H_m = +10 \text{ kJ}$ 。从上述反应的  $\Delta_r H$  非常小这一事实,回答下列问题:

- (1) 试画出(A)、(B)、(C)的结构式。
- (2) 试说明(C)化合物中金属原子的杂化类型。
- (3) 试通过设计热力学循环来解释上述反应  $\Delta_r H_m$  值很小的原因。
- (4) (A)、(B)、(C)化合物中,金属原子之间是否存在金属键? 它们是顺磁性还是反磁性物质?
- (5) 在(C) 化合物中,金属原子周围的价电子数分别是多少?

2. (11 分)

- (1) 用晶体场理论讨论  $Fe_3O_4$  是常式尖晶石还是反式尖晶石? 并画出  $Fe_3O_4$  中的  $Fe^{2+}$  离子的 3d 轨道在  $O^{2-}$  离子晶体场中的分裂示意图。(填上电子)( $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  在  $O^{2-}$  离子的配体场中都是高自旋排布)
- (2)  $FeO$  属 NaCl 型,阴离子以 ccp 堆积,  $t$  表示四面体空隙,  $o$  表示八面体空隙,  $\Delta$  和  $\square$  分别表示阴离子围成的四面体和八面体的空位,此结构在理想状态可写成  $[\Delta_x]_t [Fe_y \square_z]_o O$ 。通过对晶体结构的讨论,写出  $x, y, z$  值。

#### 六、推断题(10 分)

有一种橙红色晶体(A),加热分解可得一种墨绿色化合物(B)、一种化学惰性的气体单质(C)及一种最常见化合物。(B)既可溶于强碱,得到一种深绿色溶液(D),又可溶于盐酸,得到绿色溶液(E)。灼烧过的(B)不能溶于酸、碱溶液。(D)与溴水反应,得到黄色溶液(F),(F)溶液酸化,转变成橙红色溶液。

1955 年, W. Hafner 用无水的(E)盐与  $Al, AlCl_3, C_6H_6$  在  $140^\circ C$  和加压的条件下,合成出 1:1 型离子化合物(G)。(G)中包含一个 sandwich 结构的离子和一个正四面体结构的离子。(G)中的 sandwich 结构离子在碱性条件下与  $S_2O_4^{2-}$  离子反应,生成了中性的 sandwich 化合物(H)。

1. 试写出(A)~(H)物种的化学式(或离子式)。
2. 试画出(F)和(H)的结构式。
3. 试写出合成化合物(G)的方程式。
4. 试写出合成化合物(H)的方程式。

## 七、计算题(25分)

1. (10分)试计算在酸性溶液中  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  溶解的平衡常数。并计算在  $\text{pH}=2.85$  的缓冲溶液中  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  的摩尔溶解度。

$$\text{已知 } K_{\text{sp}, \text{Pb}(\text{N}_3)_2} = 4.3 \times 10^{-9}, K_{\text{a}, \text{HN}_3} = 2.5 \times 10^{-5}$$

2. (15分)已知  $E_{(\text{N}-\text{N})} = 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_{(\text{N}=\text{N})} = 943.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_{(\text{O}=\text{O})} = 498^{-1} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_{(\text{N}-\text{H})} = 389^{-1} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_{(\text{O}-\text{H})} = 464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\ominus} = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}, \text{N}_2\text{H}_4(\text{l})}^{\ominus} = 45.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  的  $K_{\text{b1}} = 1 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\text{b2}} = 7 \times 10^{-15}$ ,  $\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^{\ominus} = -0.23 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{N}_2\text{H}_4/\text{NH}_3}^{\ominus} = +0.10 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\ominus} = +0.401 \text{ V}$ 。

- (1) 写出  $\text{pH}=14$  时,  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  作还原剂的电极反应式, 并计算该电极的  $\varphi_{\text{B}}^{\ominus}$ 。
- (2) 设计 Born-Haber 循环, 利用上述数据, 计算  $\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}, \text{N}_2\text{H}_4(\text{l})}^{\ominus}$ 。
- (3) 根据  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  的燃烧反应, 设计燃料电池(碱性电解质), 写出该电池的正、负电极反应式。
- (4) 该燃料电池理论上的标准电动势是多少伏特?

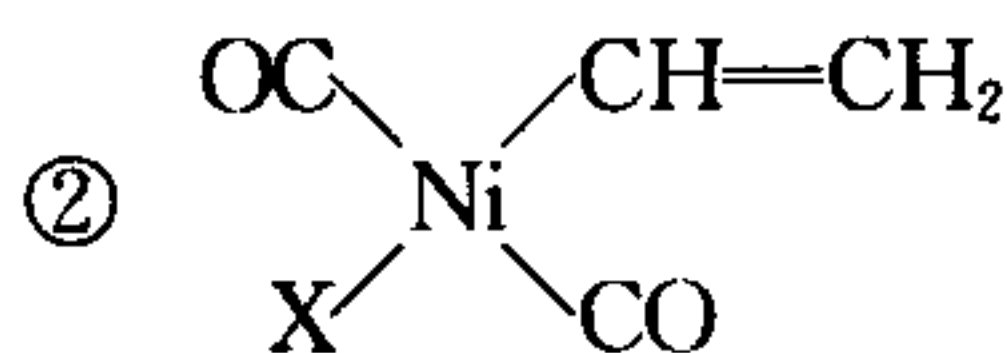
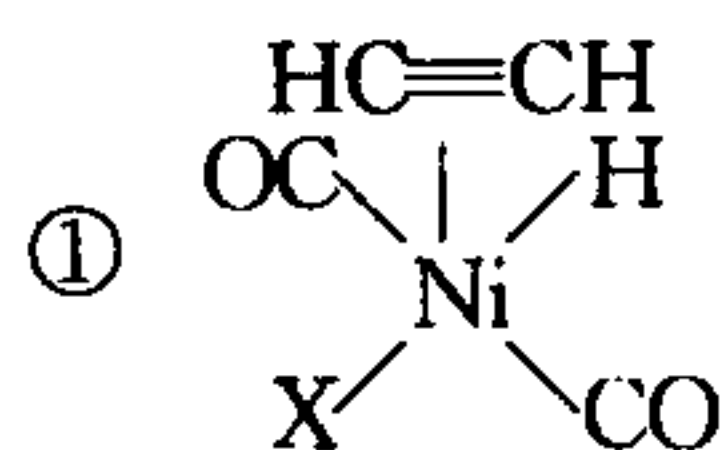
## 参 考 答 案

一、选择题(每小题 2 分, 共 40 分, 只有一个最佳的答案)

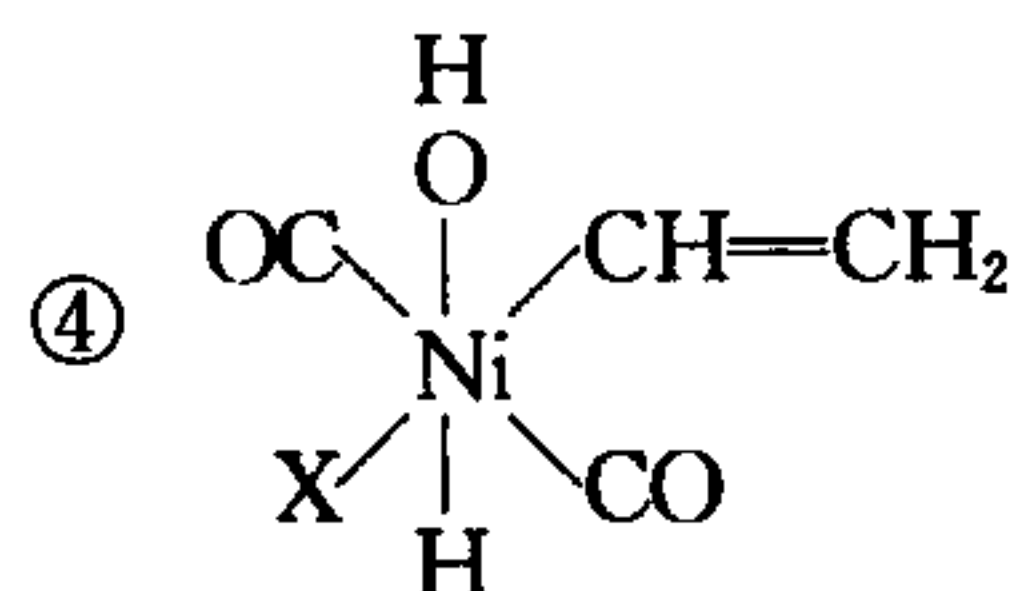
1. (A) 2. (A) 3. (B) 4. (C) 5. (C) 6. (B) 7. (D) 8. (A) 9. (C)  
 10. (B) 11. (C) 12. (C) 13. (B) 14. (D) 15. (C) 16. (B) 17. (A) 18. (D)  
 19. (C) 20. (D)

二、填空题(每空 1 分, 共 30 分)

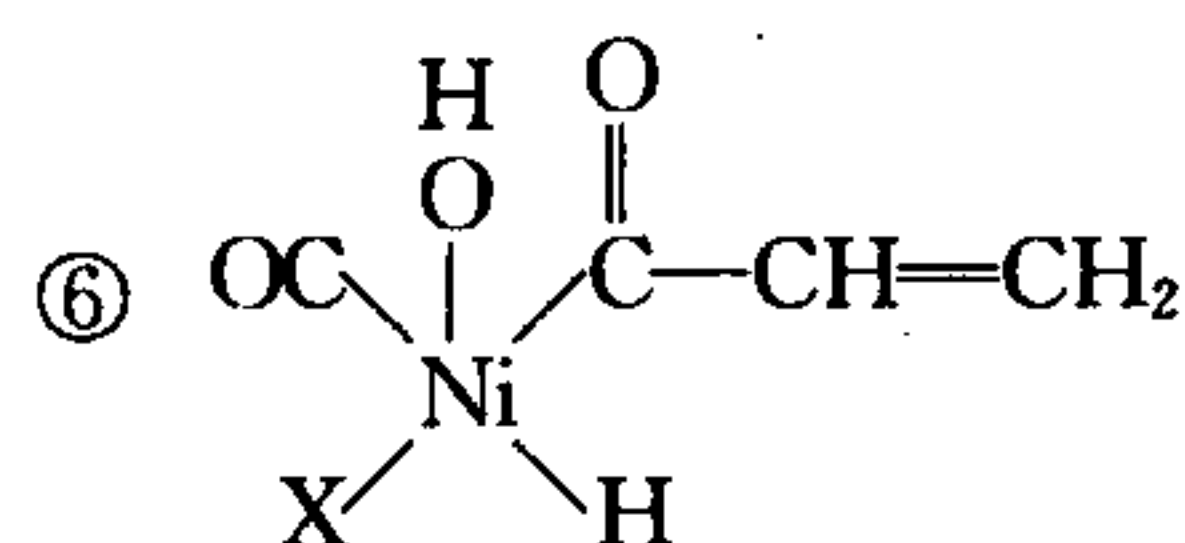
1. ①平面四方, ② $\text{dsp}^2$ , ③ $16e$ 。④正四面体, ⑤ $\text{sp}^3$ , ⑥ $18e$ 。⑦4, ⑧2。  
 2. ①酸, ② $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ 。③还原剂, ④取代剂,  
 ⑤ $2\text{CrO}_4^{2-} + 9\text{HO}_2^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_8^{3-} + \text{O}_2 + 7\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ , ⑥+5, ⑦-1,  
 ⑧ $2\text{CrO}_8^{3-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。  
 3.

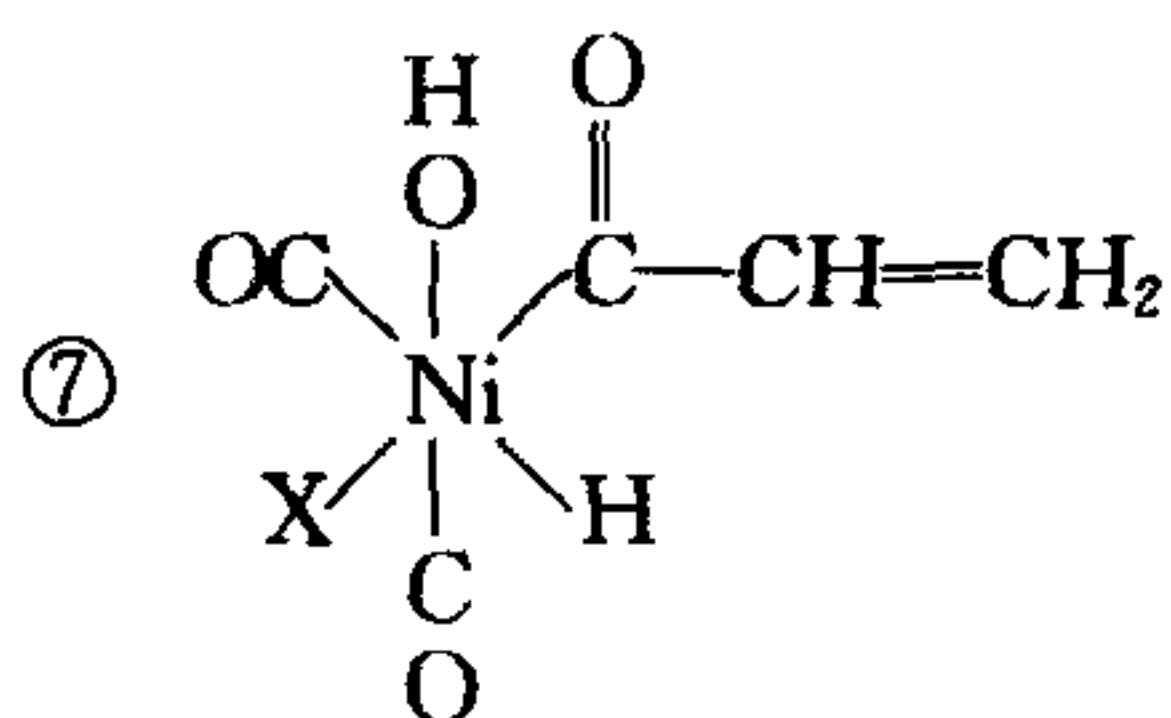


③ 氧化加成



⑤ 插入反应





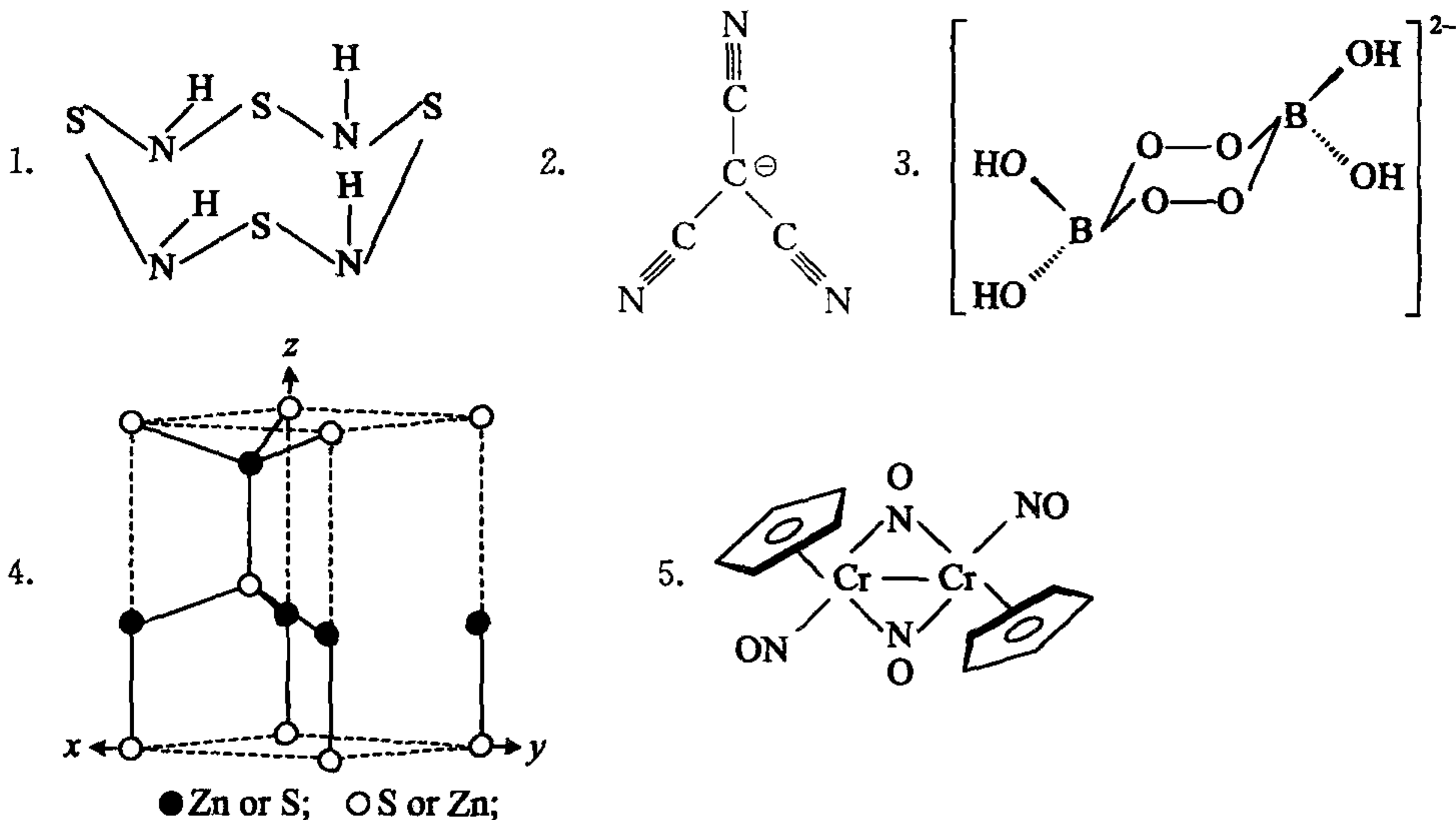
⑧ 还原消去反应

4. ① 8; ② 离子键; ③ 碱; ④  $2C_8K + 2H_2O \rightleftharpoons 2KOH + H_2 \uparrow + 16C$  (石墨);  
 ⑤  $C_8K + H_2O \rightleftharpoons C_8H + KOH$ ;  
 ⑥ 若  $C_8K$  中钾含量增加,  $K^+$  离子层中的  $K^+$  离子之间距离太近,  $K^+$  离子之间库仑排斥力太大, 导致插层化合物不稳定, 所以  $C_8K$  中  $K$  的含量不能增加, 只能减少。

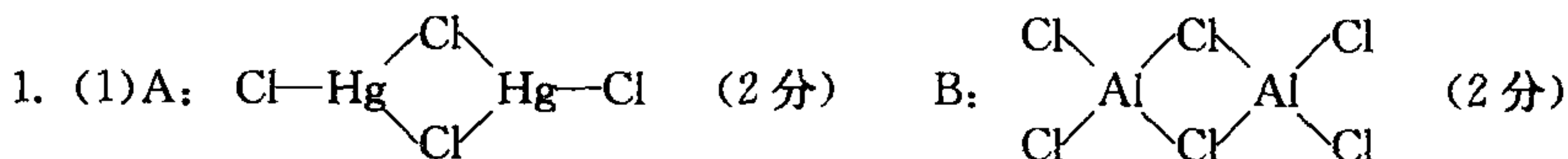
三、(每小题 2 分, 共 10 分)

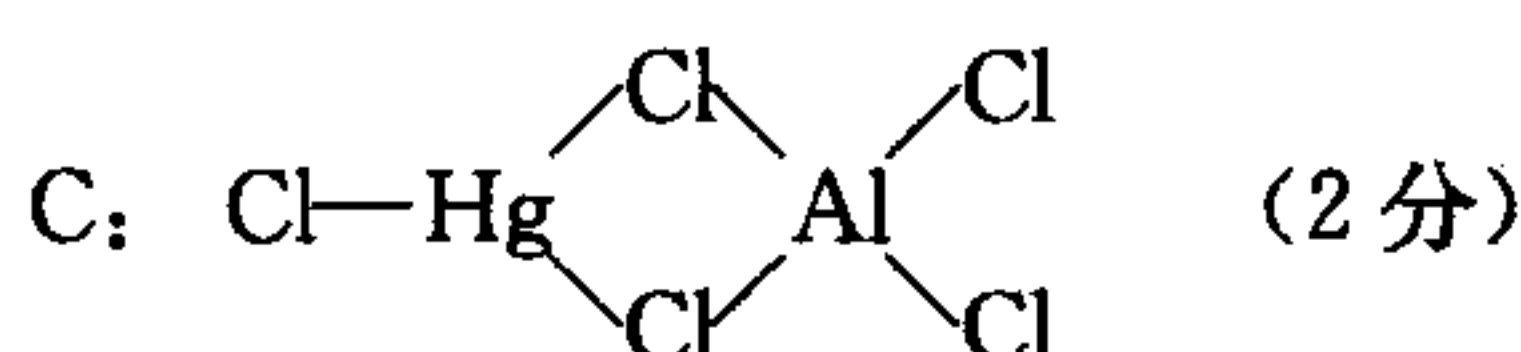
- $PH_3 + NH_3 \rightleftharpoons [NH_4^+][PH_2^-]$
- $As_2S_3(s) + 14H_2O_2(aq) + 12OH^-(aq) \rightleftharpoons 2AsO_4^{3-}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq) + 20H_2O(l)$   
 或者:  $As_2S_3(s) + 14HO_2^-(aq) \rightleftharpoons 2AsO_4^{3-}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq) + 2OH^-(aq) + 6H_2O(l)$
- $8XeF_6(g) + 60OH^-(aq) \rightleftharpoons 3XeO_6^{4-}(aq) + 5Xe(g) + 6O_2(g) + 48F^-(aq) + 30H_2O(l)$
- $2NaN_3 \rightleftharpoons 2Na + 3N_2$
- $5Pb_3O_4(s) + 2Mn^{2+}(aq) + 24H^+(aq) \rightleftharpoons 15Pb^{2+}(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 12H_2O(l)$

四、(每小题 2 分, 共 10 分)



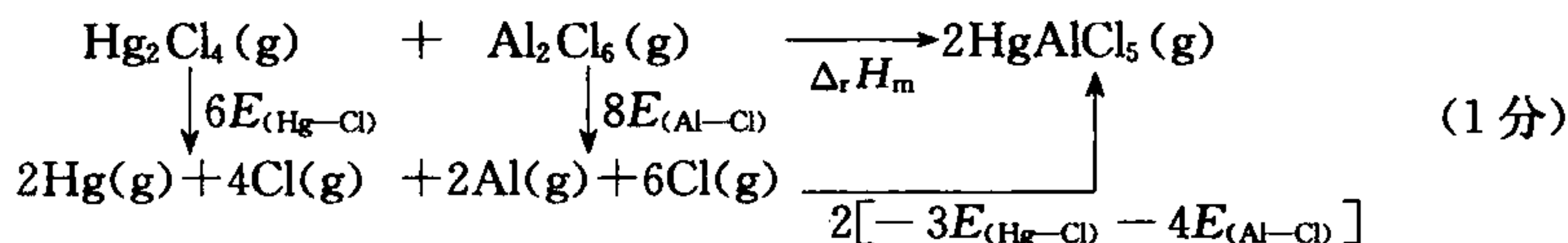
五、(第 1 题 14 分, 第 2 题 11 分, 共 25 分)





(2) Hg:  $sp^2$ ; (1分) Al:  $sp^3$  (1分)

(3)



从键焓的角度来看,反应物断开的键与生成物新生成的键的内容和数目相同,所以反应的热效应很小。(1分)

(4) (A)、(B)、(C)化合物中无单电子(1分),它们都是反磁性物质 (1分)。

(5) Hg 为 16 电子(1分),Al 为 8 电子(1分)。

2.

(1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$

在正四面体场中,电子排布  $(e)^3(t_2)^3$ ,

$$(\text{CFSE})_t = -2.67 \times 3 + 1.78 \times 3 = -2.67(\text{Dq}) \quad (1\text{分})$$

在正八面体场中,电子排布  $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ,

$$(\text{CFSE})_o = -4 \times 4 + 6 \times 2 = -4(\text{Dq}) \quad (1\text{分})$$

$$\text{Fe}^{3+}(3d^5), (\text{CFSE})_t = (\text{CFSE})_o = 0 \quad (1\text{分})$$

对于常式尖晶石:  $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$

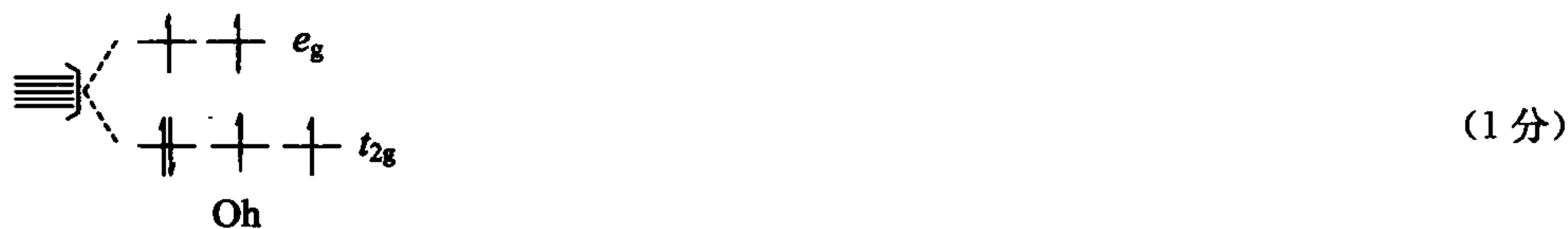
$$(\text{CFSE})_{\text{总}} = -2.67 + 0 + 0 = -2.67(\text{Dq}) \quad (1\text{分})$$

对于反式尖晶石:  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$

$$(\text{CFSE})_{\text{总}} = 0 + (-4) + 0 = -4(\text{Dq}) \quad (1\text{分})$$

$\therefore \text{Fe}_3\text{O}_4$  是反式尖晶石。 (1分)

$\text{Fe}^{2+}$  在  $\text{O}^{2-}$  围成的正八面体场中



(2) 对于  $\text{O}^{2-}$  作 ccp 堆积,  $\text{O}^{2-}$  离子个数: 正四面体空隙数: 正八面体空隙 = 1: 2: 1 (1分)

$$\therefore x=2 \quad (1\text{分}), \quad y=1 \quad (1\text{分}), \quad z=0 \quad (1\text{分})$$

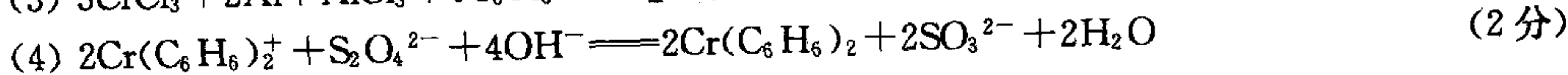
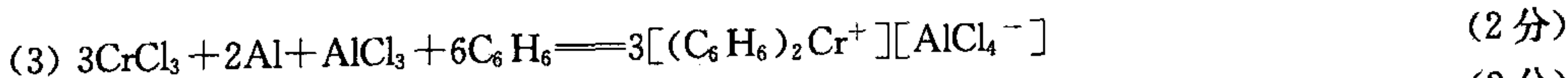
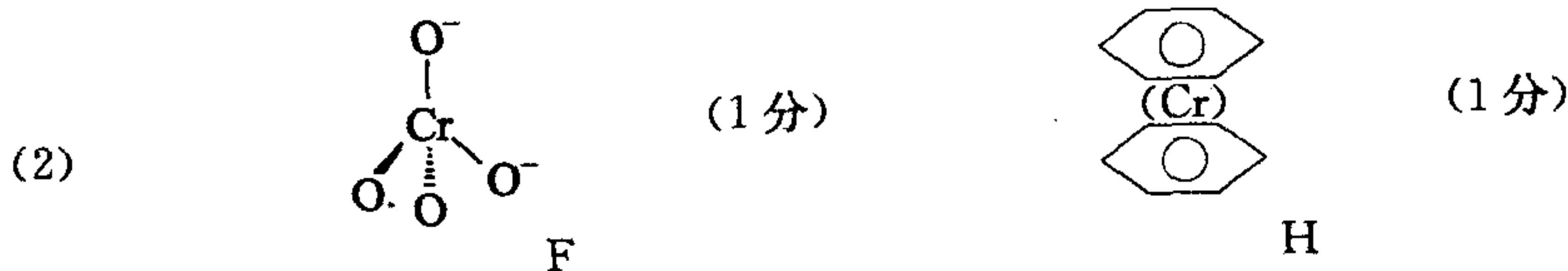
六、推断题(10分)

(1) A.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , C.  $\text{N}_2$ , D.  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (或  $\text{CrO}_2^-$ ), E.  $\text{CrCl}_3$ ,

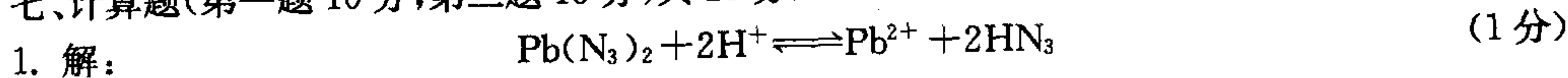
F.  $\text{CrO}_4^{2-}$ , G.  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+][\text{AlCl}_4^-]$ , H.  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ 。

(每个化学式 0.5 分,共 4 分)





七、计算题(第一题 10分,第二题 15分,共 25分)



$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HN}_3]^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{N}_3^-]^2 \cdot \frac{[\text{HN}_3]^2}{[\text{H}^+]^2 [\text{N}_3^-]^2}}{[\text{H}^+]^2} = K_{\text{sp}, \text{Pb}(\text{N}_3)_2} \cdot K_{\text{a}, \text{HN}_3}^{-2}$$

$$= \frac{4.3 \times 10^{-9}}{(2.5 \times 10^{-5})^2} = 6.88$$
 (2分)

设在  $\text{pH}=2.85$  缓冲溶液中  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  的摩尔溶解度为  $s_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

在  $\text{pH}=2.85$  缓冲溶液中,  $[\text{Pb}^{2+}] = s_0, [\text{N}_3^-] + [\text{HN}_3] = 2s_0$  (1分)

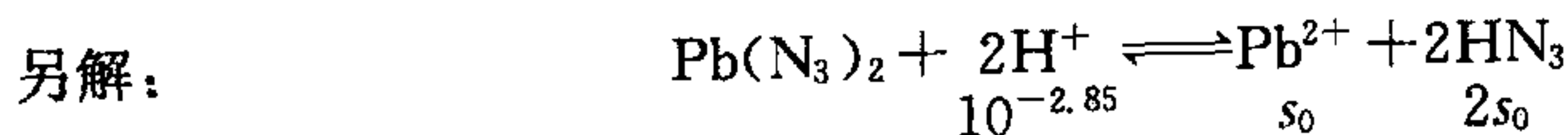
$$[\text{N}_3^-] + [\text{N}_3^-] \times \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}, \text{HN}_3}} = 2s_0$$
 (1分)

$$\therefore [\text{N}_3^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}, \text{HN}_3}}\right) = 2s_0 \quad [\text{N}_3^-] = \frac{2s_0}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}, \text{HN}_3}}}$$
 (1分)

$$\therefore [\text{Pb}^{2+}][\text{N}_3^-]^2 = K_{\text{sp}, \text{Pb}(\text{N}_3)_2}$$
 (1分)

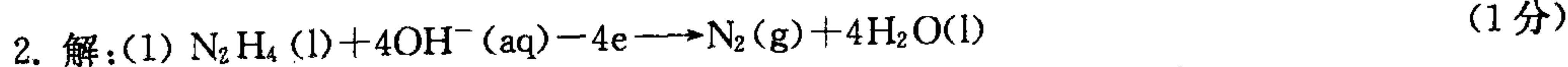
$$s_0 \times \frac{4s_0^2}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}, \text{HN}_3}}\right)^2} = K_{\text{sp}, \text{Pb}(\text{N}_3)_2}$$
 (2分)

$$s_0 = \sqrt[3]{\frac{4.3 \times 10^{-9} \times \left(1 + \frac{10^{-2.85}}{2.5 \times 10^{-5}}\right)^2}{4}} = 0.0153 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$
 (2分)



$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HN}_3]^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{4s_0^3}{(10^{-2.85})^2} = 6.88$$

$$\therefore s_0 = \sqrt[3]{\frac{6.88 \times 10^{-5.7}}{4}} = 0.0151 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$
 (1分)



对于  $\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})}^\ominus$  而言,  $p_{\text{N}_2} = p^\ominus, [\text{OH}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  为纯液态;

对于  $\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\ominus$  电极而言,  $\text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq}),$  令  $p_{\text{N}_2} = p_{\text{N}_2}^\ominus$

$$\therefore \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})}^\ominus (= \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\ominus) = \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{\left(\frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]}\right)^5 \cdot p_{\text{N}_2}^\ominus}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]}$$

$$= -0.23 \text{ V} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{K_{\text{w}}^5}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]}$$
 (1分)

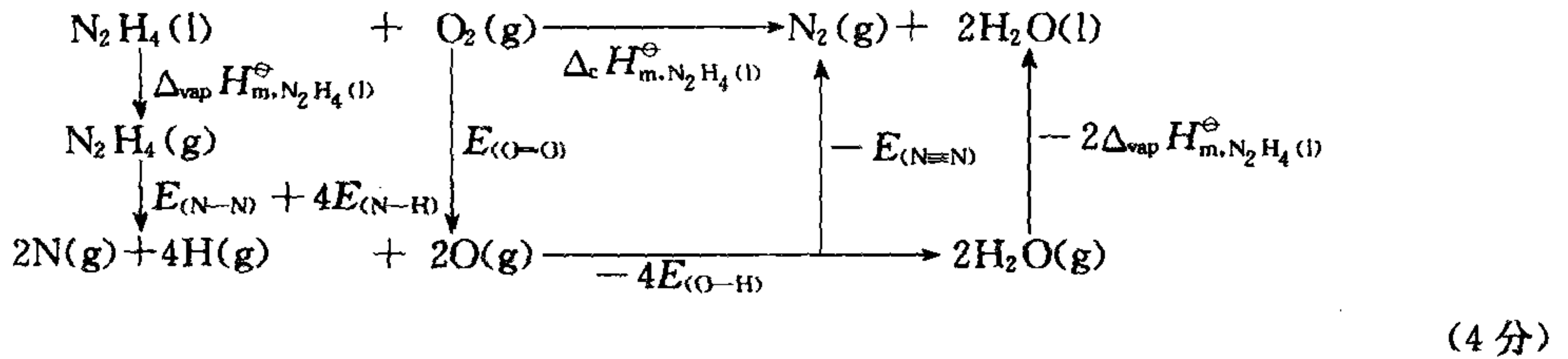
由 
$$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$

$$K_{\text{bl}} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{OH}^-]}{[\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})]} = [\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{OH}^-] \quad (\text{液态 } \text{N}_2\text{H}_4 \text{ 的浓度为常数, 已放入 } K_{\text{bl}} \text{ 中}) \quad (1 \text{ 分})$$

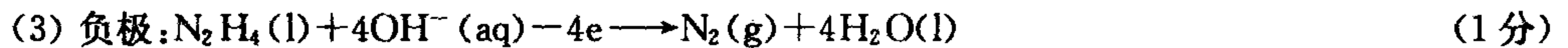
可得: 
$$K_{\text{bl}} = [\text{N}_2\text{H}_5^+] \times 1 \text{ mol/L} = [\text{N}_2\text{H}_5^+] \quad (1 \text{ 分})$$

$$\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^\ominus = -0.23 \text{ V} + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{(10^{-14})^5}{10^{-7}} = -1.16 \text{ V} \quad (1 \text{ 分})$$

(2)  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  的燃烧反应的 Born-Haber 循环:



$$\begin{aligned}
 \Delta_c H_{\text{m},\text{N}_2\text{H}_4}^\ominus &= \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},\text{N}_2\text{H}_4}^\ominus + E_{(\text{N}-\text{N})} + E_{(\text{O}-\text{O})} + 4E_{(\text{N}-\text{H})} - E_{(\text{N}=\text{N})} \\
 &\quad - E_{(\text{O}-\text{H})} - 2\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m},\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus \\
 &= 45 + 159 + 4 \times 389 + 498 - 943.5 - 4 \times 464 - 2 \times 44 \\
 &= -629.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$



(4)  $\epsilon^\ominus = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus - \varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4}^\ominus = 0.401 - (-1.16) = 1.561 (\text{V}) \quad (1 \text{ 分})$

**附录 6 中国科学院—中国科学技术大学  
2008 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题  
无机化学试题及参考答案**

**一、选择题(每小题 2 分,共 40 分)**

1. 空气中含有  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_3$ 、含氟化合物等等,它们会引起光化学污染、空洞效应、温室效应等破坏环境的作用。下列气体中产生温室效应最大的气体是 ( )  
 (A)  $\text{CO}_2$                       (B)  $\text{CH}_4$                       (C)  $\text{NO}_x$                       (D)  $\text{CCl}_2\text{F}_2$
2. 下列物种中,  $\nu_{\text{CO}}$  最大的是 ( )  
 (A)  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PBr}_3)$                       (B)  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PF}_3)$   
 (C)  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PCl}_3)$                       (D)  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$
3. 下列物种中,  $\Delta_t$  最大的是 ( )  
 (A)  $\text{CrO}_4^{4-}$                       (B)  $\text{MnO}_4^{3-}$                       (C)  $\text{FeO}_4^{2-}$                       (D)  $\text{RuO}_4^{2-}$
4. 在立方体场中,中心体的  $(n-1)d$  轨道分裂成 ( )  
 (A) 2 组                      (B) 3 组                      (C) 4 组                      (D) 5 组
5. 下列物种中,单电子数最多的是 ( )  
 (A)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$                       (B)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   
 (C)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$                       (D)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
6.  $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的几何构型是 ( )  
 (A) 四面体                      (B) 反式-正八面体  
 (C) 顺式-正八面体                      (D) 反式-变形八面体
7. 若含有如下量子数的两个电子:  
 $n=4, l=2, m_l=1, m_s=+1/2$  和  $n=4, l=2, m_l=-1, m_s=-1/2$   
 存在于某基态原子中,它们可能违反 ( )  
 (A) Heisenberg's Uncertainty                      (B) Hund's Rule  
 (C) Pauli's Exclusion Principle                      (D) Pauling's Rule
8. 共价分子中一个化学键的键长为  $1.275 \text{ \AA}$ ,偶极矩为  $1.03 \text{ D}$ ,该键的离子特征百分数为( $1 \text{ D}=3.336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ) ( )  
 (A) 14.74%                      (B) 16.82%                      (C) 18.67%                      (D) 19.29%
9. 某金属既有 hcp 堆积的晶体,又有 ccp 堆积的晶体。若其 ccp 堆积的晶胞参数

为  $a$ , 则 hcp 堆积的晶胞参数中  $a'$  为 ( )

- (A)  $\sqrt{3}a$       (B)  $\sqrt{2}a$       (C)  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$       (D)  $\frac{\sqrt{3}}{2}a$

10. 下列物种中, 第一电离能最大的是 ( )

- (A)  $F_2$       (B)  $O_2$       (C)  $O_2^+$       (D)  $N_2$

11. 在玻尔理论中, 最重要的假设的数学表达式为 ( )

- (A)  $mv = \frac{h}{\lambda}$       (B)  $E = mc^2$       (C)  $mv = \frac{nh}{2\pi}$       (D)  $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

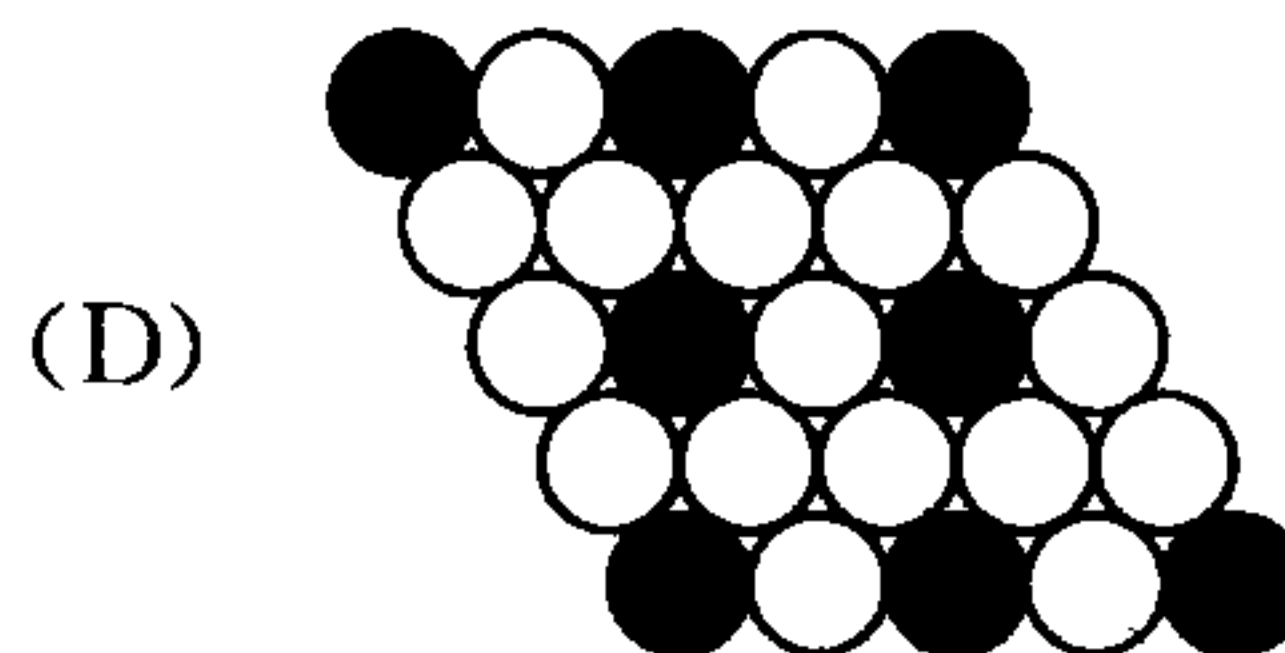
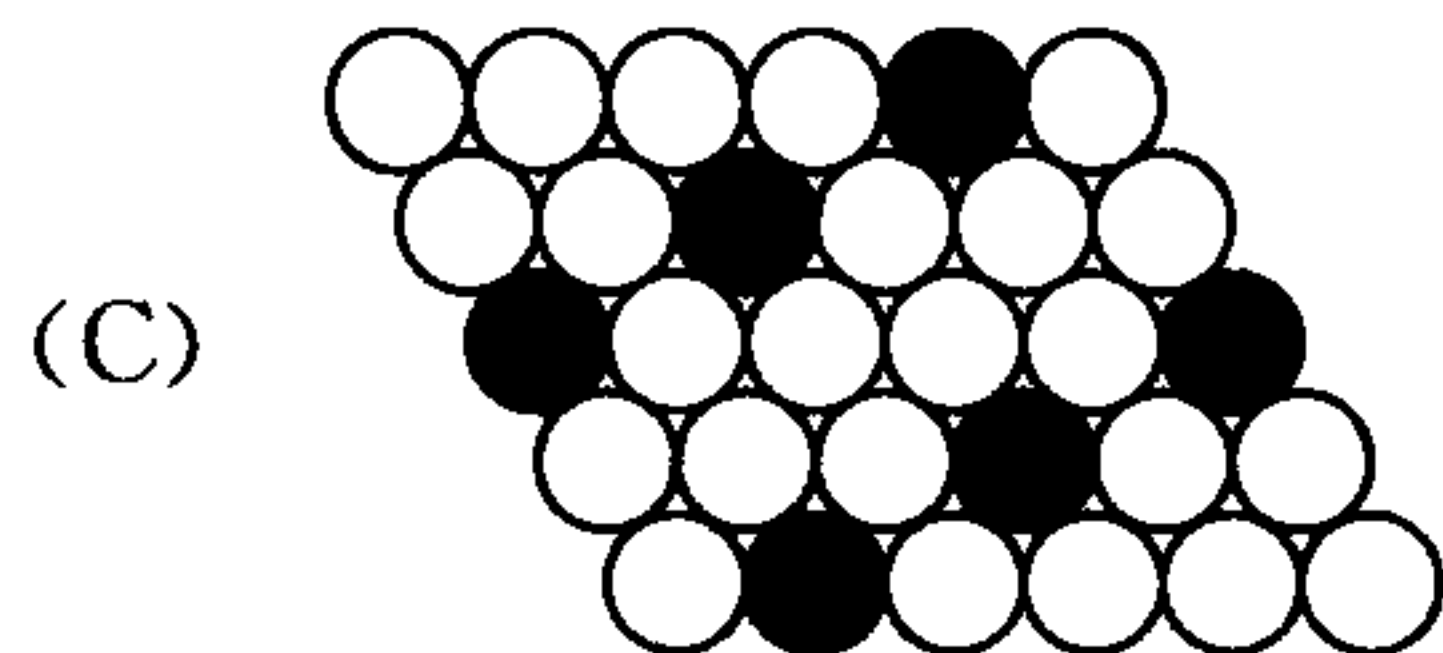
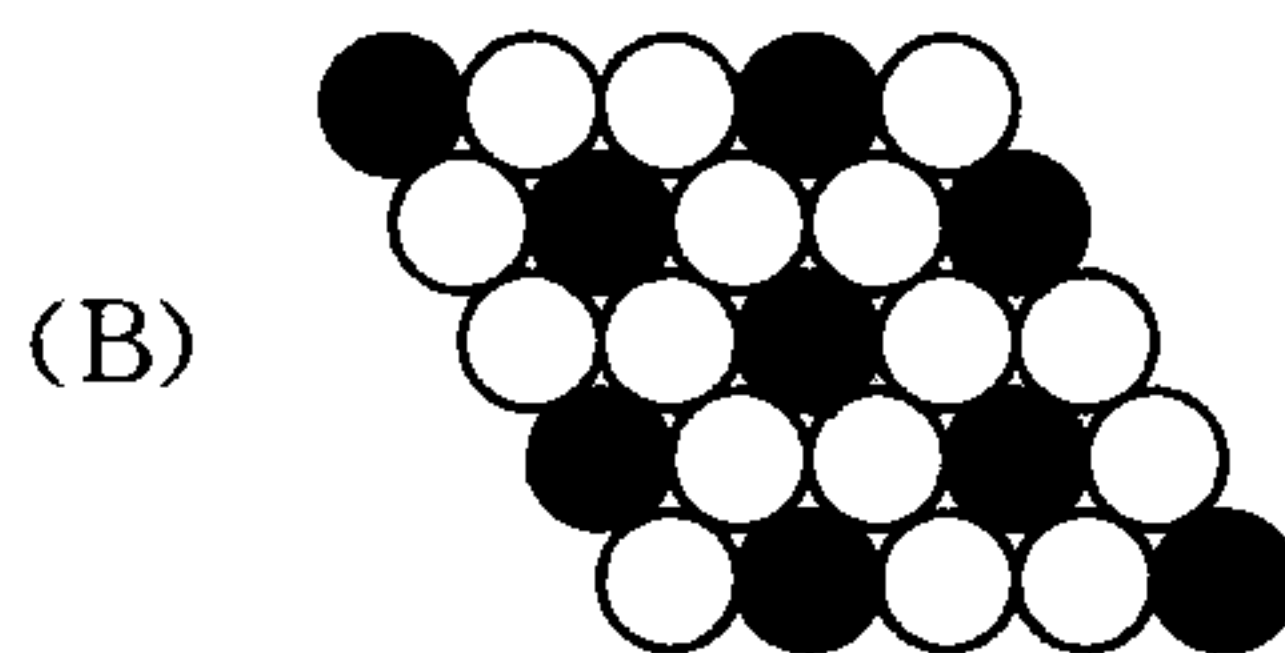
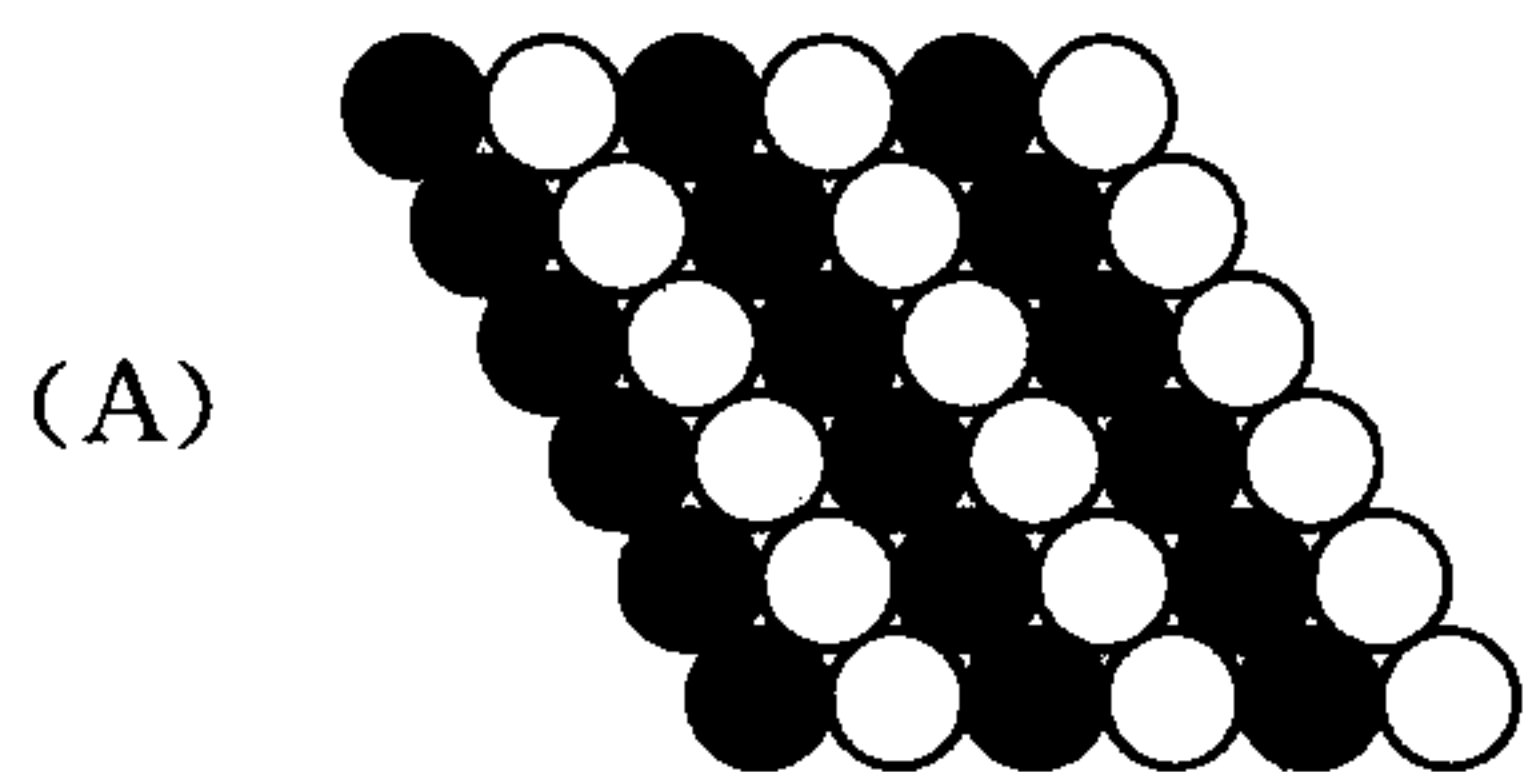
12. 金属铍与溶于液氨中的  $KNH_2$  作用, 反应式为  $Be + 2KNH_2 \longrightarrow Be(NH_2)_2 + 2K$ 。该反应之所以能向右进行, 是因为 ( )

- (A) 在液氨中 Be 比 K 活泼  
 (B) 在液氨中  $Be(NH_2)_2$  的溶解度小于  $KNH_2$  的溶解度  
 (C) Be 的沸点高于 K 的沸点  
 (D) (A)、(B)、(C) 都正确

13. 已知在  $75^\circ C$  时,  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的难挥发的非电解质水溶液的蒸发热焓为  $40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则该溶液的蒸气压为 ( )

- (A)  $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$       (B)  $1.16 \times 10^4 \text{ Pa}$       (C)  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$       (D) 无法确定

14. 下列原子排布示意图中, 属于  $MX_3$  (●M, ○X) 的是 ( )



15. 下列化合物中, 沸点最高的是 ( )

- (A)  $H_2Se$       (B)  $H_2S$       (C)  $H_2O$       (D)  $D_2O$

16.  $S_8$  的等电子体  $Se_3S_5$  的几何异构体数目为 ( )

- (A) 4      (B) 5      (C) 6      (D) 8

17. 如果反应  $A + B \rightleftharpoons C$  的  $K_c = 4.0$ , 反应  $2A + D \rightleftharpoons C$  的  $K_c = 6.0$ , 那么反



- 应  $C+D \rightleftharpoons 2B$  的  $K_c$  为 ( )
- (A) 2.7 (B) 1.5 (C) 0.38 (D) 0.67
18. 下列化合物中,热分解时存在爆炸危险的是 ( )
- (A)  $\text{NaClO}_4$  (B)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  (C)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (D)  $\text{KClO}_4$
19. 下列混合酸中,属于超酸的是 ( )
- ①  $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ②  $\text{HF}-\text{SbF}_5$ ; ③  $\text{HSO}_3\text{F}-\text{AsF}_5$ ; ④  $\text{HF}-\text{BF}_3$
- (A) ①② (B) ①③ (C) ①④ (D) ②③④
20. 下列性质中,与“ $6s^2$ 惰性电子对”效应无关的是 ( )
- (A)  $\text{PbO}_2$  有强氧化性 (B)  $\text{Tl}_2\text{S}_3$  不存在
- (C)  $\text{SnCl}_2$  易水解且易被氧化
- (D) 硝酸亚汞溶液的电离方程式为  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{NO}_3^-$

## 二、填空题(每空 1 分,共 30 分)

1. (6 分)在  $\text{SeOF}_6$  化合物中,Se 和 O 的实际氧化数分别为 ①、②;Se 原子采用 ③ 杂化方式,其几何构型名称是 ④。该化合物与苛性碱反应,其离子方程式为 ⑤,它 ⑥ (填是或不是)氧化还原反应。
2. (11 分) $\text{NO}$  曾被评为“star molecule”。它作配体时,命名为 ①。它与中心体的配位方式有两种;第一种 ② 型配位,其氧化数为 ③;第二种 ④ 型配位,其氧化数为 ⑤。 $\text{NO}$  之所以配位能力强,除了形成 ⑥ 配键外, $\text{NO}$  还可以提供 ⑦ 轨道与中心体提供 ⑧ 轨道,形成 ⑨ 键。在  $\text{NO}$  作配体的两种配位方式中,最常见配位方式为 ⑩ 型配位,其主要理由是 ⑪。
3. (5 分)在液态  $\text{SO}_2$  中,以物质的量比为 1:1 混合  $\text{SbCl}_3$  和  $\text{GaCl}_3$  得到一个化学式为  $\text{GaSbCl}_6$  的固态离子化合物。其离子式可能为  $[\text{SbCl}_2^+][\text{GaCl}_4^-]$ ,也可能为  $[\text{GaCl}_2^+][\text{SbCl}_4^-]$ ,这两种阳离子的几何构型名称分别为 ① 型和 ② 型;这两种阴离子的几何构型名称分别为 ③ 型和 ④ 型。你认为该离子化合物最可能的离子式为 ⑤。
4. (5 分) $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Cu}$  在浓盐酸中煮沸,生成墨绿色 A 溶液,A 的化学式为 ①,其离子方程式为 ②,A 加水稀释,生成白色沉淀 B,其化学式为 ③。在第一步制备过程中加入一定量  $\text{NaCl}(\text{aq})$  的作用是 ④。上述制备 B 的过程分成两步,之所以不能一步法制备 B,是因为 ⑤。
5. (3 分)配离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  在  $\text{NH}_3$  的正八面体场中的价电子构型为 ①,它在 470 nm 处有最大吸收中的  $\text{Co}^{3+}$  离子,根据公式 ②,该晶体场的分裂能  $\Delta_o =$  ③  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )。

### 三、正确书写下列反应的化学(或离子)方程式(每小题 2 分,共 10 分)

1. 在碱性条件下,红磷与次氯酸钠反应,生成连二磷酸二氢根离子
2. 五氯化磷的氨解
3. 重铬酸铵的受热分解
4. 含  $\text{Fe}^{3+}$  离子浓度高的溶液清洗掉煤中含的黄铁矿以消除煤燃烧而引起的酸雨
5. 二氧化碳气体通入锰酸(VI)盐溶液中

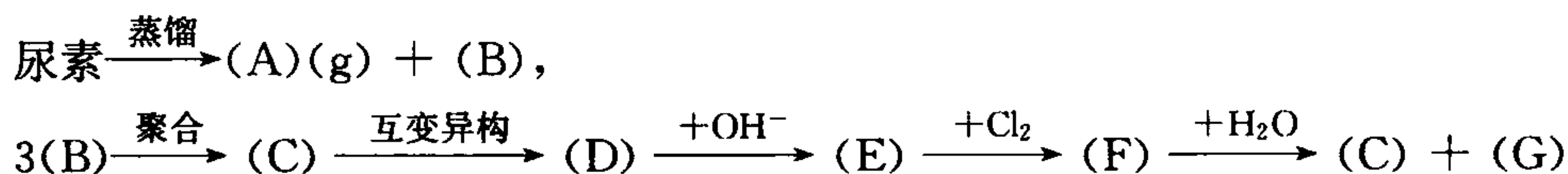
### 四、正确画出下列物种的结构式(每小题 2 分,共 10 分)

1.  $\text{As}_3\text{S}_4^+$
2.  $[\text{Au}(\text{CN})_2(\text{OH})]_4$
3.  $\text{CaTiO}_3$  (晶体)
4.  $\text{trans-}[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{F}_2]$
5. 重氮甲烷的共振结构式(点线式表示)

### 五、回答下列问题(20 分)

1.  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  与  $\text{BF}_3$  是否发生反应? 说明理由。如果换成  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  与  $\text{BF}_3$  反应呢?
2.  $\text{BeH}$ 、 $\text{BeH}^+$  和  $\text{BeH}^-$  三种物种存在于气相中,试画出  $\text{BeH}(\text{g})$  的分子轨道能级图、写出分子轨道表示式、说明键型。指出三种物种的稳定性顺序(从高到低),说明理由。
3. 试解释  $\varphi_{\text{Cs}^+(\text{l})/\text{Cs}(\text{s})}^\ominus$  比  $\varphi_{\text{Li}^+(\text{l})/\text{Li}(\text{s})}^\ominus$  的代数值小,  $\varphi_{\text{Li}^+(\text{aq})/\text{Li}(\text{s})}^\ominus$  比  $\varphi_{\text{Cs}^+(\text{aq})/\text{Cs}(\text{s})}^\ominus$  的代数值小。

### 六、推断题(15 分)



1. 试写出(A)~(G)的结构式。
2. 试写出化合物(B)及它的另两种异构体的名称,并给出这两种异构体的路易斯结构式。

### 七、计算题(25 分)

1. 已知  $\text{CaS}(\text{s})$  属  $\text{NaCl}$  型晶体,正、负离子核间距  $d_{\text{CaS}} = 285 \text{ pm}$ ,
  - (1) 试求正、负离子的 Pauling 半径。
  - (2) 已知  $\text{CaS}(\text{s})$  中的 Madelung 常数  $M = 1.748$ , Born 指数  $n = 9$ , 试求  $\text{CaS}$  的晶格能  $U_{\text{理论}}$ 。
  - (3) 已知  $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m,Ca}(\text{s})}^\ominus = +177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $I_{1,\text{Ca}(\text{g})} = +589 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $I_{2,\text{Ca}(\text{g})} = +1146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_{1,\text{S}(\text{g})} = -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m,CaS}}^\ominus = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m,S}(\text{g})}^\ominus = +227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
请设计 Born - Haber 循环并计算硫的第二电子亲和能  $A_{2,\text{S}(\text{g})}$ 。

(在标准状态下斜方硫  $S_8$  是最稳定的硫单质)

(4) 实际上硫的第二电子亲和能为  $+532 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试说明第(3)题中解得的  $A_{2,S(g)}$  与实际值存在差别的原因。

2. 当浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $M^+$  离子溶液与  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氨水等体积混合时, 生成  $M(\text{NH}_3)_4^+$  配离子。在此溶液中加入缓冲剂(不是  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$  体系), 使溶液的  $\text{pH}=8$ , 然后通入硫化氢气体至饱和。试通过计算说明溶液中能否有  $M_2S$  沉淀出现?(假设加入缓冲剂和通入硫化氢气体都不影响溶液的体积)已知  $\text{H}_2\text{S}: K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}, K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}, K_{sp, M_2S} = 1.0 \times 10^{-18}, \varphi_{M^+/M}^\ominus = +0.68 \text{ V}, \varphi_{M(\text{NH}_3)_4^+/M}^\ominus = -0.50 \text{ V}$ 。

## 参 考 答 案

一、选择题(每小题 2 分,共 40 分)

1. (A) 2. (A) 3. (D) 4. (A) 5. (B) 6. (D) 7. (B) 8. (B) 9. (C)  
10. (D) 11. (D) 12. (B) 13. (A) 14. (D) 15. (D) 16. (B) 17. (C) 18. (C)  
19. (D) 20. (C)

二、填空题(每空 1 分,共 30 分)

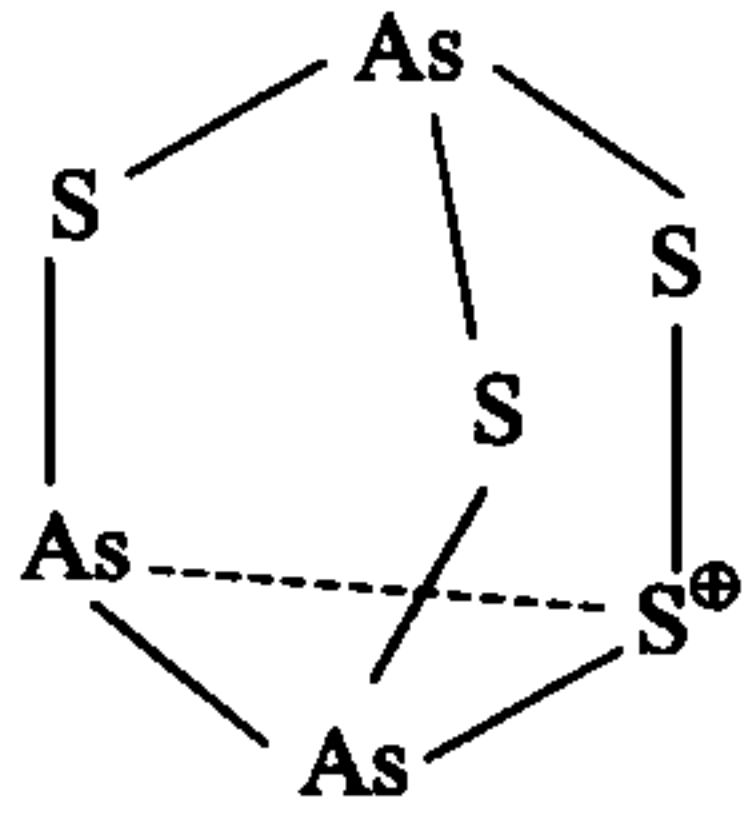
1. (6 分)①+6,②0,③ $sp^3 d^2$ ,④八面体,  
⑤ $2\text{SeOF}_6 + 16\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{SeO}_4^{2-} + \text{O}_2 + 12\text{F}^- + 8\text{H}_2\text{O}$ ,⑥不是。  
2. (11 分)①亚硝酰(基),②直线,③+1,④弯曲(或 V),⑤-1(注:②、③与④、⑤可以同时互换),⑥ $\sigma$ ,⑦ $\pi^*$  反键轨道,⑧ $(n-1)d$  轨道,⑨反馈  $\pi$  键,⑩直线,⑪这种配位方式空间位阻小。  
3. (5 分)①V(角),②直线,③正四面体,④变形四面体,⑤ $[\text{SbCl}_2^+][\text{GaCl}_4^-]$ (或填“前者”)。  
4. (5 分)① $\text{HCuCl}_2$ ,② $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 4\text{Cl}^- \longrightarrow 2\text{CuCl}_2^-$ ,③ $\text{CuCl}$ ,④增加  $\text{Cl}^-$  离子浓度,更有利于  $\text{CuCl}_2^-$  配离子的生成,⑤因为生成的白色沉淀  $\text{CuCl}$  会包在铜片表面,阻碍反应进行。  
5. (3 分)① $(t_{2g})^6(e_g)^0$ ,② $\Delta_0 = \frac{hc}{\lambda}$ (或  $h\nu$ ),③257.7。

三、(每小题 2 分,共 10 分)

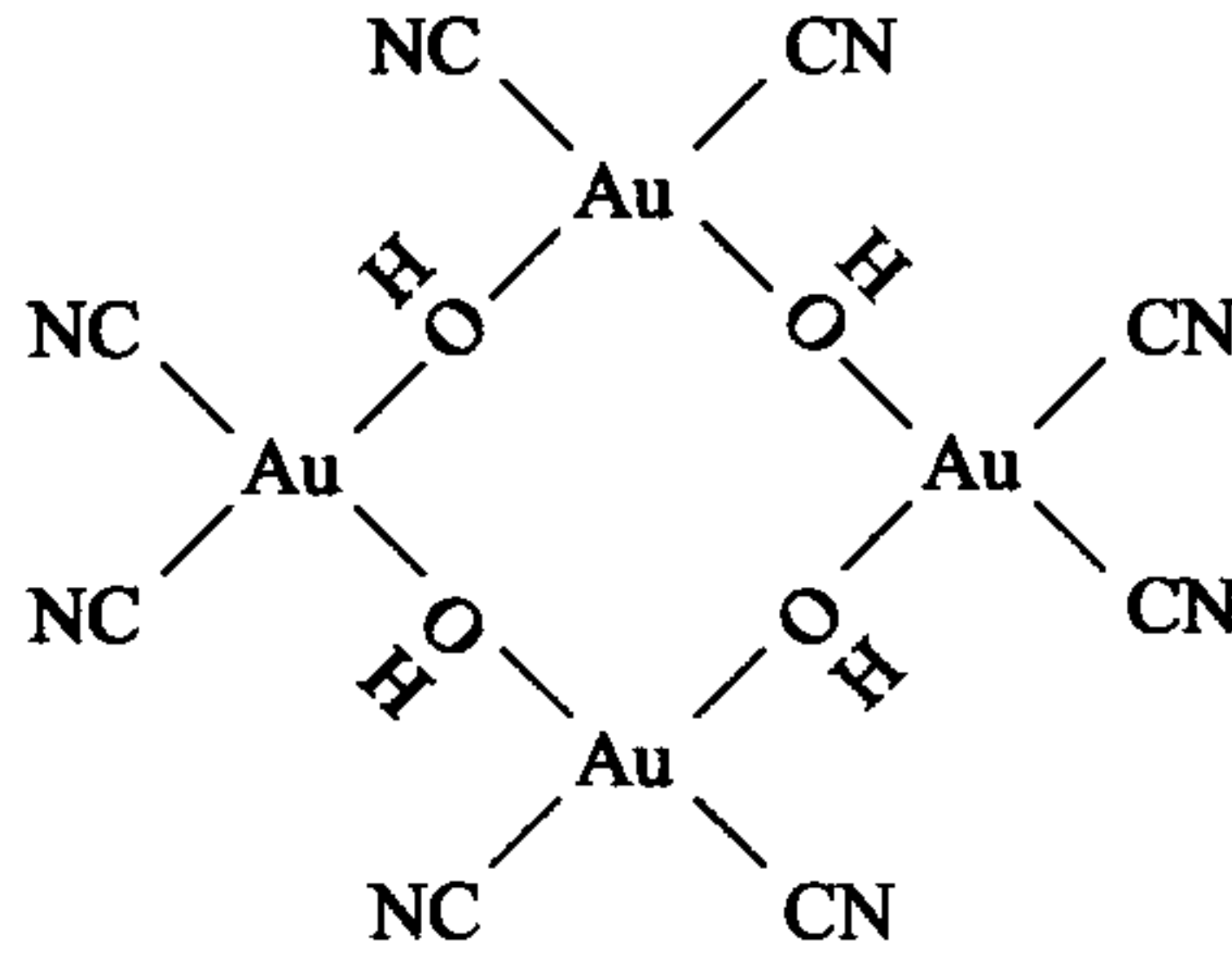
1.  $2\text{P} + 4\text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{Cl}^-$   
2.  $\text{PCl}_5 + \text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NPCl}_2 + 4\text{HCl}$  或  $\text{PCl}_5 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NPCl}_2 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$   
3.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$   
4.  $14\text{Fe}^{3+} + \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$   
5.  $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$

四、(每小题 2 分,共 10 分)

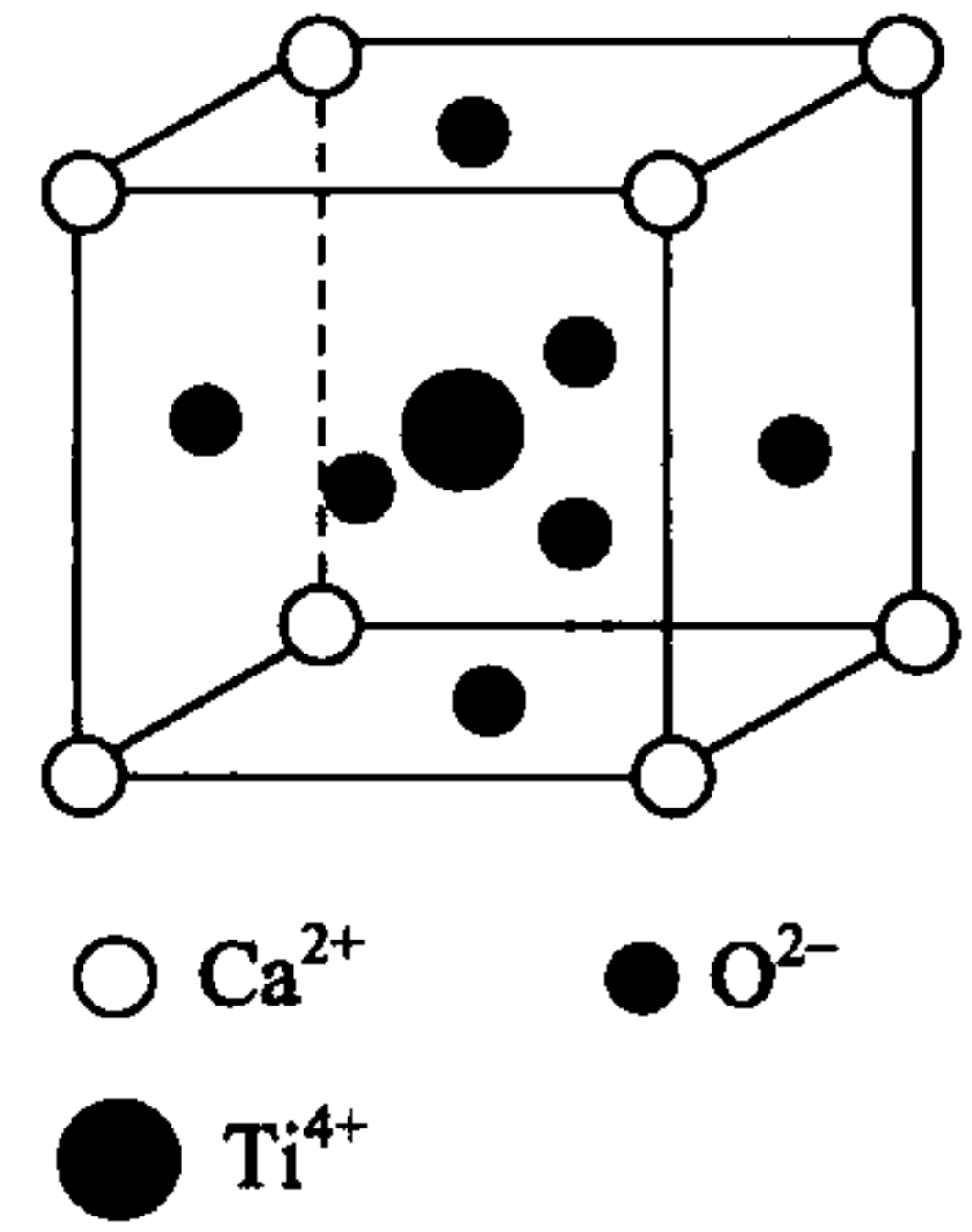
1. (2 分)



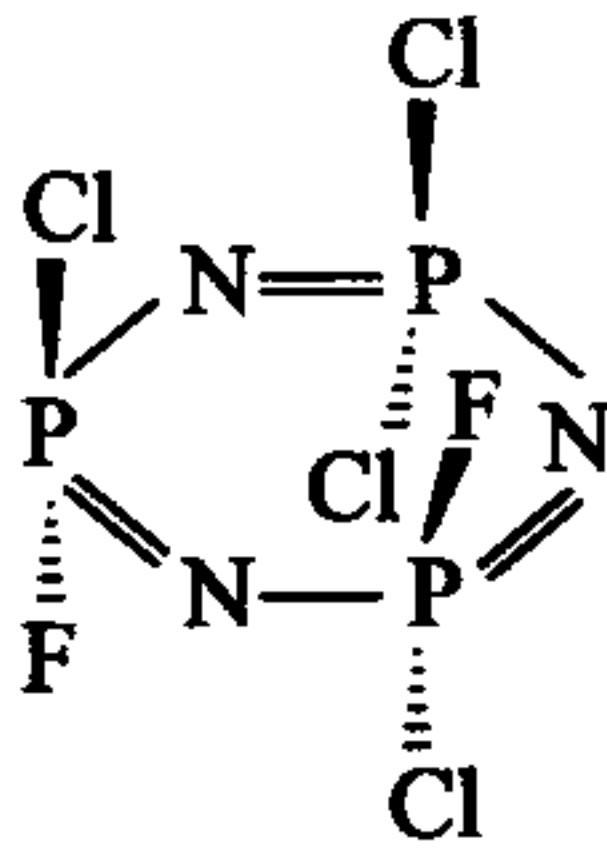
2. (2 分)



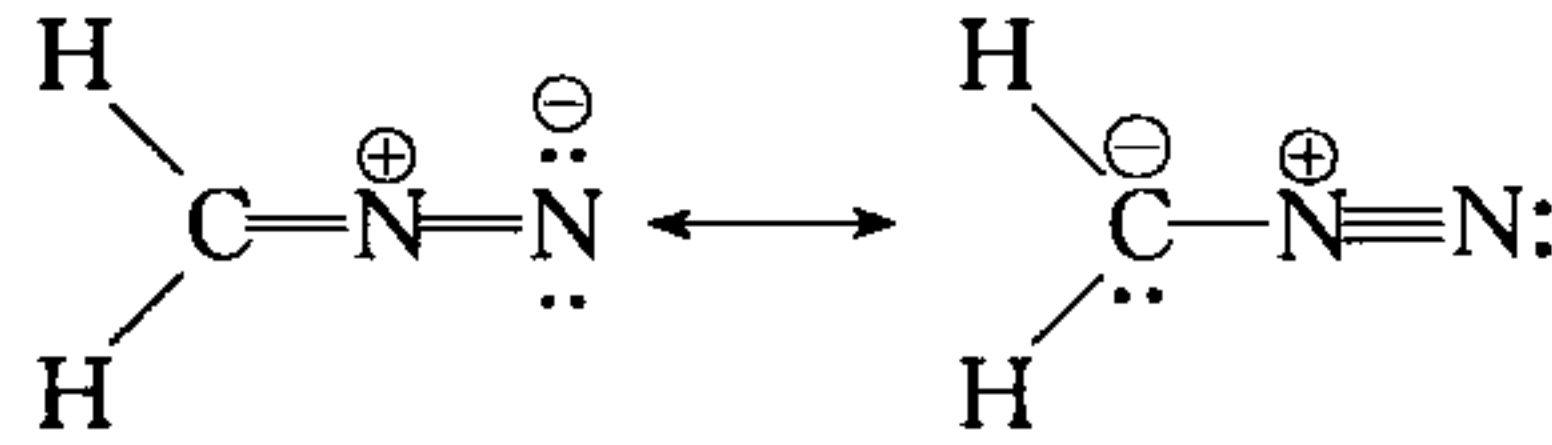
3. (2 分)



4. (2 分)



5.



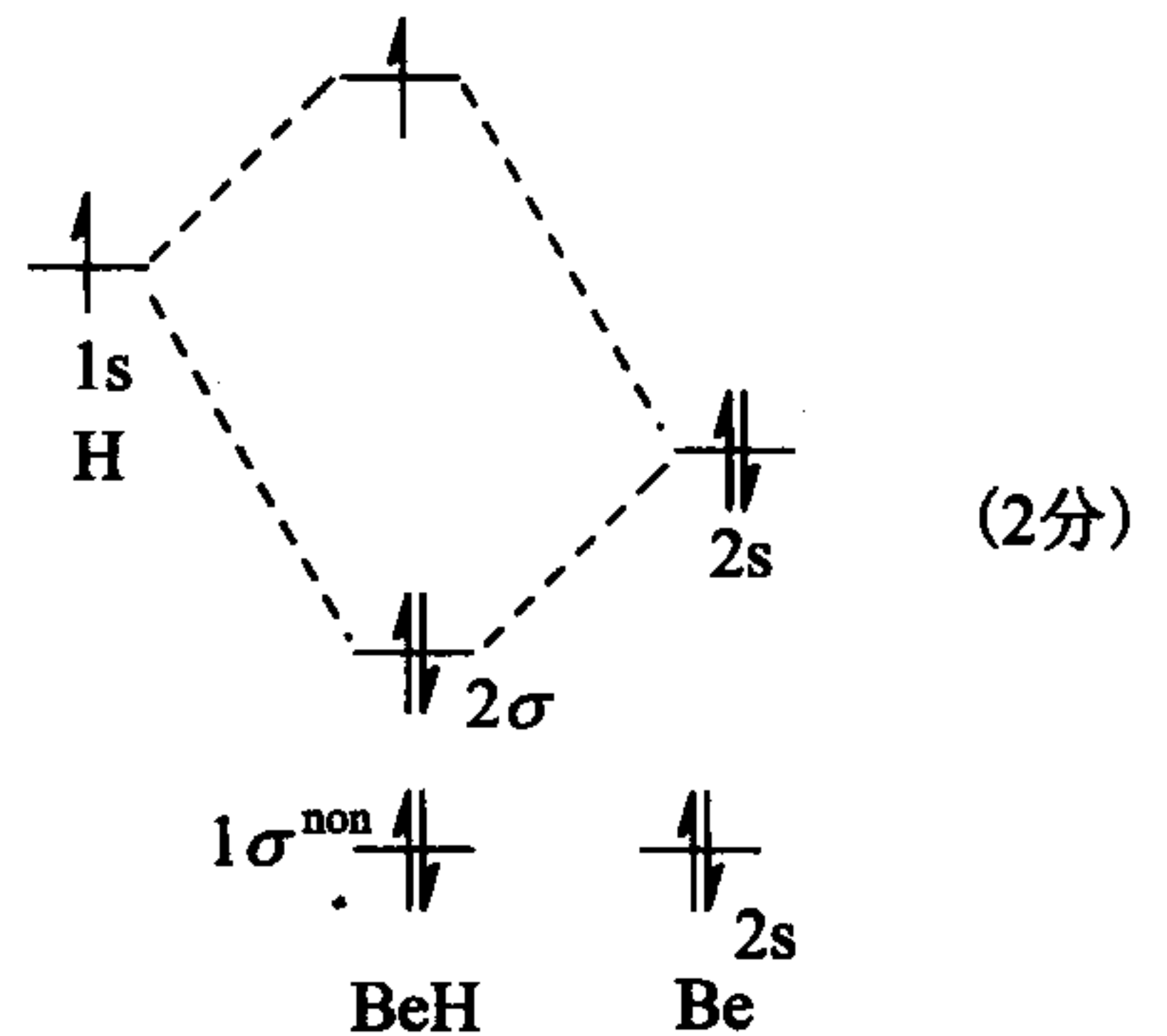
(1分)

(1分)

五、(共 20 分)

1. (6 分)(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 与 BF<sub>3</sub> 不能发生路易斯酸碱加合反应(2 分),因为在(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 中氧原子上的孤对电子可以占有硅原子的 3d 空轨道形成 d-pπ 键,导致氧原子上电子密度减小,(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 的路易斯碱性减弱,不能与 BF<sub>3</sub> 发生反应(2 分)。如果换成(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O,由于 C 原子与 O 原子不能形成 d-pπ 键,所以(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 的路易斯碱性强,与 BF<sub>3</sub> 可以发生酸碱加合反应(2 分)。

2. (8 分)(1σ<sup>non</sup>)<sup>2</sup> (2σ)<sup>2</sup> (3σ)<sup>1</sup> (1 分),三电子 σ 键(1 分)。稳定性顺序: BeH<sup>+</sup> > BeH > BeH<sup>-</sup> (2 分), ∴ BeH<sup>+</sup> 的键级为 1, BeH 的键级为 1/2, BeH<sup>-</sup> 的键级为 0,而键级越大,键能越大,稳定性越高, ∴ 有上面顺序(2 分)



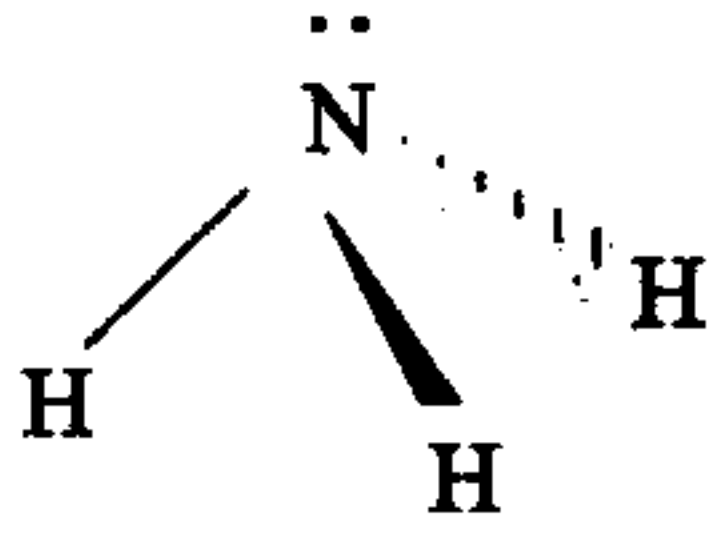
3. (6 分)对于 φ<sub>Cs<sup>+</sup>(l)/Cs(s)}</sub> 与 φ<sub>Li<sup>+</sup>(l)/Li(s)}</sub> 而言,由于 Cs(g) 的第一电离能小于 Li(g) 的第一电离能, Cs(s) 失电子能力强于 Li(s) 的失电子能力,即 Cs(s) 的还原性强于 Li(s),所以 φ<sub>Cs<sup>+</sup>(l)/Cs(s)}</sub> 比 φ<sub>Li<sup>+</sup>(l)/Li(s)}</sub> 更负(3 分)。

对于 φ<sub>Cs<sup>+</sup>(aq)/Cs(s)}</sub> 与 φ<sub>Li<sup>+</sup>(aq)/Li(s)}</sub> 而言,由于 r<sub>Li<sup>+</sup>(g)}</sub> 小于 r<sub>Cs<sup>+</sup>(g)}</sub>,所以 Li<sup>+</sup>(g) 的水合能(放热)远大于 Cs<sup>+</sup>(g) 的水合能(绝对值),所以 φ<sub>Li<sup>+</sup>(aq)/Li(s)}</sub> 比 φ<sub>Cs<sup>+</sup>(aq)/Cs(s)}</sub> 更负(3 分)。

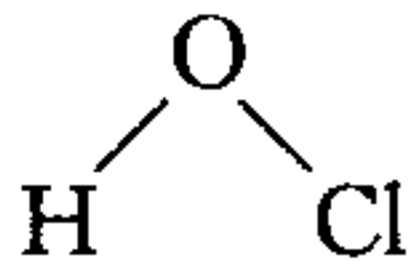


六、推断题(共 15 分)

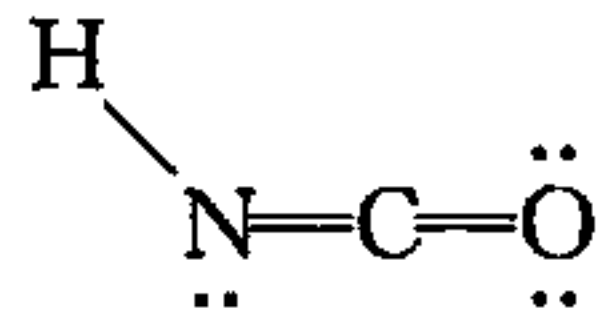
1. (A)(1分)



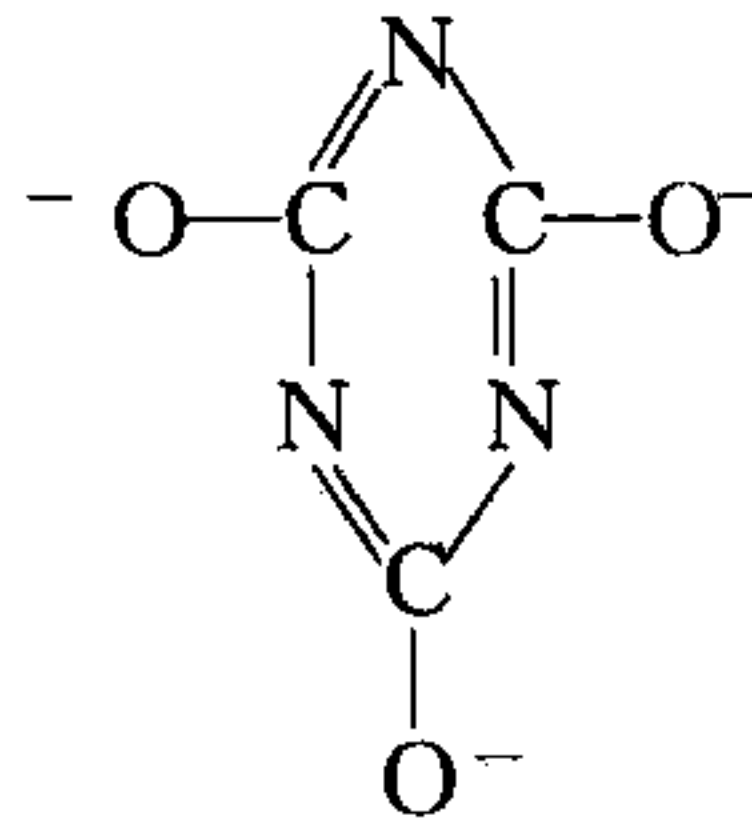
(G)(1分)



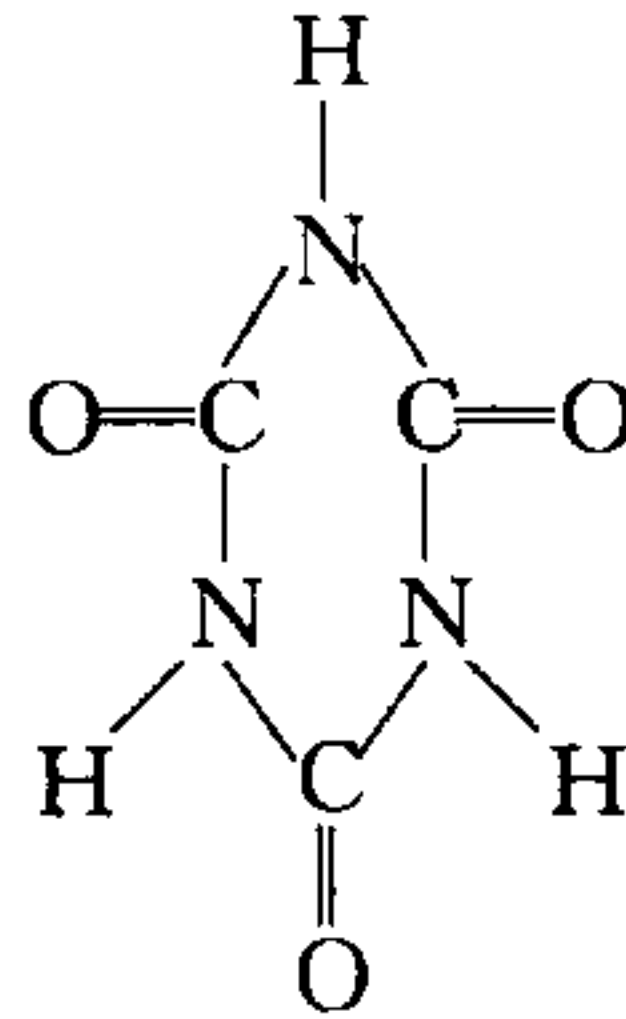
(B)(1分)



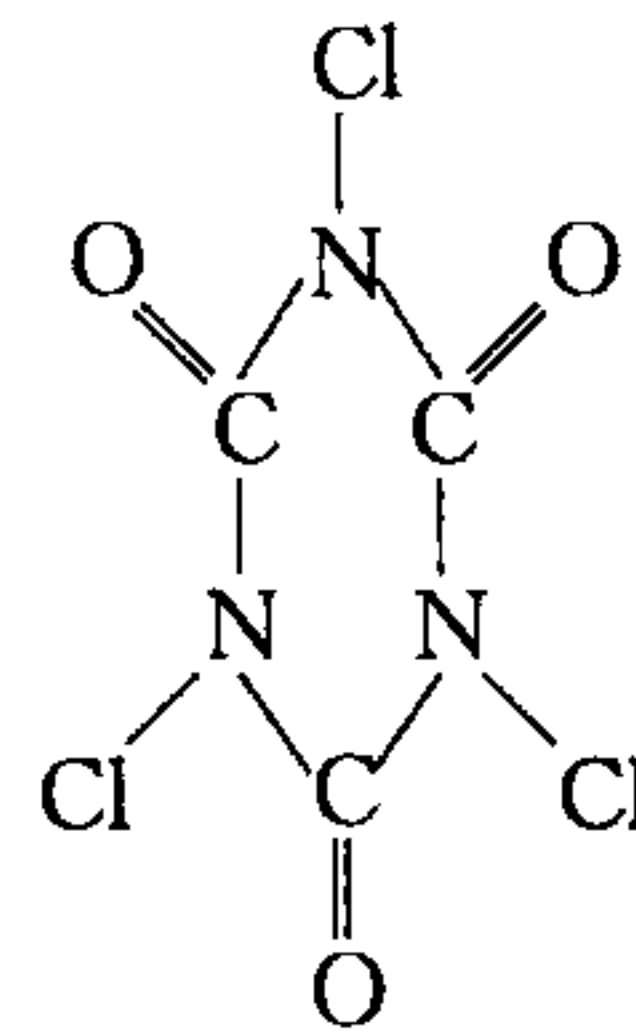
(E)(2分)



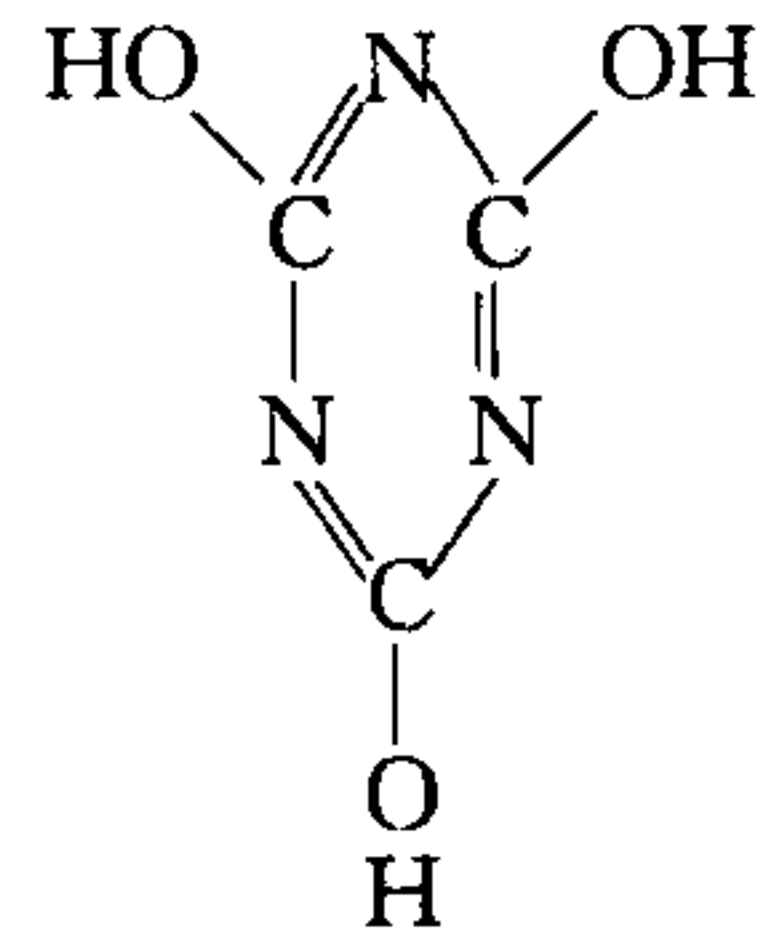
(C)(1分)



(F)(2分)



(D)(2分)



2. (B): 异氰酸(1分);  $:\text{N}=\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ (1分), 氰酸 (1分);  $:\text{C}\equiv\text{N}^{\oplus}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ (1分), 雷酸(1分)

七、计算题(共 25 分)

1. (15分)(1)  $\because Z_+^*/Z_-^* = r_-/r_+, Z_+^*(\text{Ca}^{2+}) = 20 - 8 \times 0.35 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1.00 = 20 - 11.6 = 8.4$  (1分)

$Z_-^*(\text{S}^{2-}) = 16 - 11.6 = 4.4$  (1分)

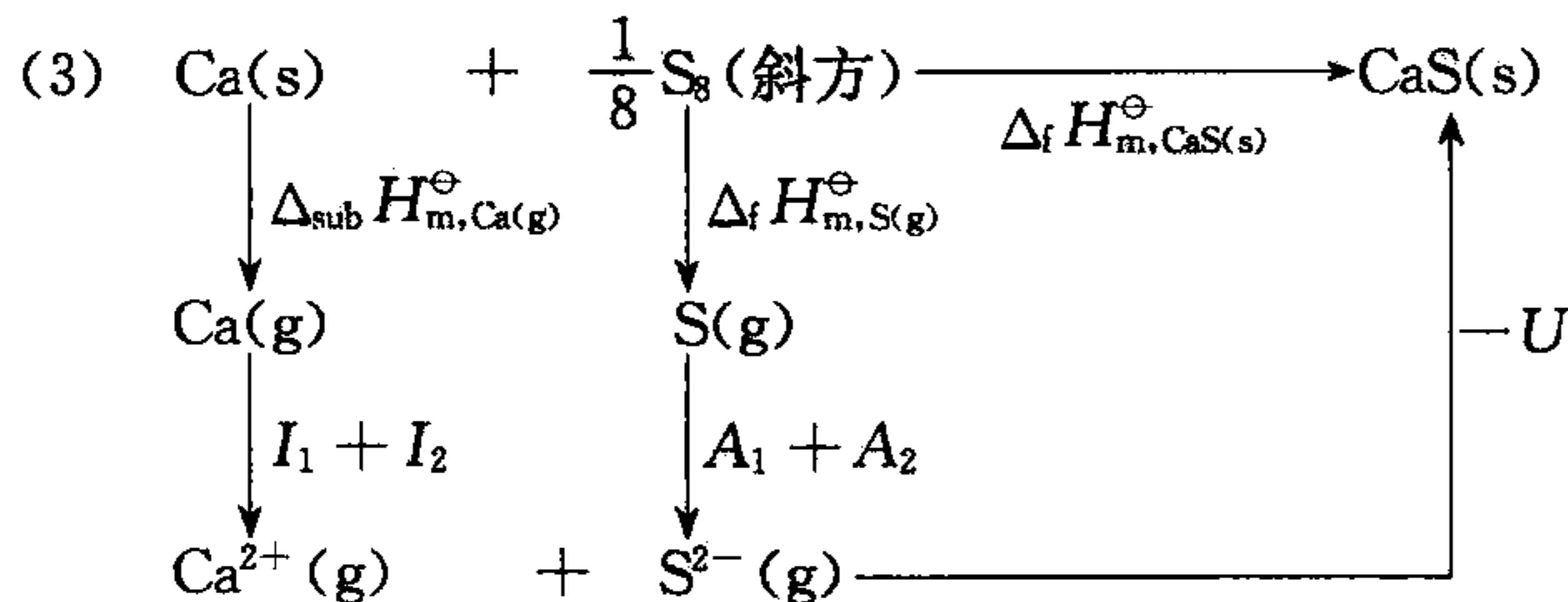
$$\begin{cases} r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{S}^{2-}} = 285 \text{ pm} \\ r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}} = Z_-^*(\text{S}^{2-})/Z_+^*(\text{Ca}^{2+}) = \frac{4.4}{8.4} = \frac{1.1}{2.1} \end{cases}$$

解得  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 98 \text{ pm} \quad r_{\text{S}^{2-}} = 187 \text{ pm}$  (1分)

(2) 由 Born-Landé 公式可得

$$U = \frac{MZ_+Z_-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \times 138940 \quad (r_0 \text{ 的单位用 pm}) \quad (2 \text{ 分})$$

$\therefore U_{\text{CaS}} = 138940 \times \frac{1.748 \times 2 \times 2}{285} \times \left(1 - \frac{1}{9}\right) = 3029.9 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2 \text{ 分})$



$$\therefore \Delta_s H_{m, \text{Ca}(g)}^\ominus + I_1 + I_2 + \Delta_f H_{m, \text{S}(g)}^\ominus + A_1 + A_2 + U = \Delta_f H_{m, \text{CaS}(s)}^\ominus \quad (2 \text{分})$$

$$\therefore +177 + 598 + 1146 + 227 + (-200) + A_2 - 3029.9 = -482$$

$$\therefore A_2 = -482 + 3029.9 + 200 - 277 - 1146 - 589 - 177 = 608.9 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2 \text{分})$$

(4) 由于离子的半径大, 变形性大, 所以 CaS 的正、负离子之间极化作用大, 导致 CaS 不是典型的离子晶体, 故从 Born-Landé 公式计算出来的  $U_{\text{理论}}$  与实际的  $U_{\text{实验}}$  有很大差别, 导致理论值与实验值存在一定的差别。 (2分)

2. (10分) 由  $\varphi_{\text{M}(\text{NH}_3)_4^+/\text{M}}^\ominus = -0.50 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^\ominus = +0.68 \text{ V}$ , 求得  $K_f, \text{M}(\text{NH}_3)_4^+$

$$\varphi_{\text{M}(\text{NH}_3)_4^+/\text{M}}^\ominus = \varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg [\text{M}^+] \quad (1 \text{分})$$

对于  $\varphi_{\text{M}(\text{NH}_3)_4^+/\text{M}}^\ominus$  而言  $\text{M}(\text{NH}_3)_4^+(\text{aq}) + e \longrightarrow \text{M}(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{aq})$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_4^+] = [\text{NH}_3] = 1 \text{ mol/L},$$

$$\therefore \varphi_{\text{M}(\text{NH}_3)_4^+/\text{M}}^\ominus = \varphi_{\text{M}^+/\text{M}}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg K_f^{-1}, \text{M}(\text{NH}_3)_4^+$$

$$\therefore \frac{0.0592}{1} \lg K_f^{-1}, \text{M}(\text{NH}_3)_4^+ = -0.50 - 0.68 = -1.18 (\text{V}), K_f = 8.59 \times 10^{19} \quad (2 \text{分})$$

$\therefore K_f \gg 1$ ,  $\therefore \frac{0.1}{2} = 0.05 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  的  $\text{M}^+$  与  $\frac{0.4}{2} = 0.2 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  完全反

应, 生成  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{M}(\text{NH}_3)_4^+$ ,



$$0.05 - x \qquad \qquad x \qquad \qquad 4x$$

$$\frac{0.05 - x}{x(4x)^4} = K_f \quad (1 \text{分})$$

$\therefore K_f \gg 1$ ,  $\therefore x \ll 1$ ,  $0.05 - x \approx 0.05$ ,  $\therefore \frac{0.05}{256x^5} = 8.56 \times 10^{19}$ , 解得

$$x = [\text{M}^+] = 1.85 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2 \text{分})$$

$$\therefore [\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1.0 \times 10^{-21} \times 0.1}{(10^{-8})^2} = 1.0 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad (3 \text{分})$$

$$\therefore [\text{M}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (1.85 \times 10^{-5})^2 \times (1.0 \times 10^{-6}) = 3.50 \times 10^{-16} > K_{\text{sp}, \text{M}_2\text{S}} \quad (1 \text{分})$$

故有  $\text{M}_2\text{S}$  沉淀。

## 附录 7 中国科学院—中国科学技术大学 2009 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题 无机化学试题及参考答案

### 一、选择题(每小题 2 分,共 40 分)

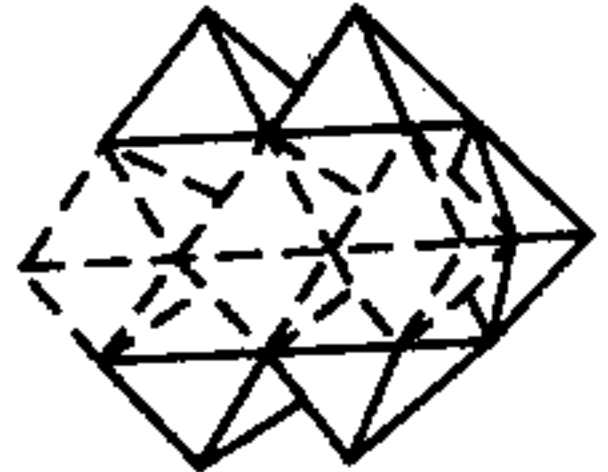
- 已知氢氧化钴(III)的  $K_{sp}$  为  $2.5 \times 10^{-43}$ , 则它在纯水中的摩尔溶解度为 ( )  
 (A)  $9.8 \times 10^{-12}$  (B)  $2.5 \times 10^{-22}$  (C)  $5.0 \times 10^{-22}$  (D)  $2.2 \times 10^{-11}$
- 已知 25 °C 时下列反应的  $\Delta U = -Z \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $4\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  则  $\Delta_r H_m(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$  为 ( )  
 (A)  $-Z - 3 \times 8.314 \times 298$  (B)  $-Z + 3 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}$   
 (C)  $-Z - 3 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}$  (D)  $+Z - 3 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}$
- 按照酸碱质子论, ①  $\text{N}_2\text{H}_4$ , ②  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ , ③  $\text{NH}_3$ , ④  $\text{NH}_4^+$ , ⑤  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  等物质中, 既可以成为共轭酸, 又可以成为共轭碱的物种数目为 ( )  
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
- $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的醋酸与  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的亚硝酸钠的溶液等体积混合。溶液中的亚硝酸占整个  $\text{NO}_2^-$  的百分数为(假设体积可以加合) ( $K_{a, \text{HAc}} = 1.8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{a, \text{HNO}_2} = 4.5 \times 10^{-4}$ ) ( )  
 (A) 40% (B) 17% (C) 33% (D) 25%
- 下列八面体配离子中, 几何构型不属于变形八面体的是 ( )  
 (A)  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (B)  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (C)  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (D)  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
- 在  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CO})_2]^z$  中,  $z$  值为(Ni - Ni 之间存在单键) ( )  
 (A) -2 (B) -1 (C) 0 (D) +1
- 下列配离子中, 分裂能  $\Delta_o$  最大的是 ( )  
 (A)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (B)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   
 (C)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (D)  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- 下列物种中, 金属 Fe 的氧化数为 -1 的是(NO 以直线方式与 Fe 连接) ( )  
 (A)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (B)  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$   
 (C)  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]^-$  (D)  $\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4$
- 下列化学方程式中, 属于氧化-还原反应的数目为 ( )  
 $\text{VO}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{VO}_2^{3+} + \text{H}_2\text{O}$      $2\text{SeOF}_6 + 16\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{SeO}_4^{2-} + 12\text{F}^- + \text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$



(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 4

10. 下列硫化物中,不能溶于  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液的是 ( )  
 (A)  $\text{SnS}_2$  (B)  $\text{As}_2\text{S}_3$  (C)  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  (D)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$
11. 现合成出一种化学式为  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{11})_n$  的硝化纤维,该物质发生理想的完全的爆炸反应中,含碳的产物应该是 ( )  
 (A)  $\text{CO}$  (B)  $\text{CO}_2$  (C)  $\text{CO}$  与  $\text{CO}_2$  混合物 (D) 单质碳
12. 下列每对分子中,键角(以中心原子为顶点)顺序正确的是 ( )  
 (A)  $\text{NO}_2^+ < \text{NO}_2^-$  (B)  $\text{PH}_3 < \text{PF}_3$   
 (C)  $\text{NH}_3 < \text{NF}_3$  (D)  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_3$
13. 下列化合物中,属于连多硫酸的是 ( )  
 (A)  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  (B)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (C)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (D)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
14. 从立方面心晶胞中取一个三方素晶胞,前、后者的体积之比为 ( )  
 (A) 4 : 1 (B) 3 : 1 (C) 2 : 1 (D) 1 : 1
15. 卤素单质的颜色随着原子序数的增加而加深,根据分子轨道理论,电子跃迁的能量随原子序数的增加而减少,则电子跃迁的形式应为 ( )  
 (A)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (B)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C)  $\pi^* \rightarrow \sigma^*$  (D)  $\sigma \rightarrow \pi$
16.  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$  分子的键强度为  $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{F}_2$ 。该顺序的最佳解释为 ( )  
 (A) 分子量增加的顺序为  $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{F}_2$   
 (B) 电负性增加的顺序为  $\text{N} < \text{O} < \text{F}$   
 (C) 气态原子的摩尔生成焓的增大顺序为  $\text{N}_{(g)} > \text{O}_{(g)} > \text{F}_{(g)}$   
 (D) 成键轨道的电子数的增大顺序为  $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{F}_2$
17. d 轨道与 d 轨道相互重叠可形成的化学键类型为 ( )  
 (A) 只能形成  $\sigma$  键 (B) 可形成  $\sigma$ 、 $\pi$  键  
 (C) 只能形成  $\pi$  键 (D) 可形成  $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $\delta$  键
18. 用软硬酸碱理论预测下列反应平衡常数大于 1 的是 ( )  
 (A)  $\text{Me}_3\text{PBr}_3 + \text{Me}_3\text{NBF}_3 \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{PBF}_3 + \text{Me}_3\text{NBBR}_3$   
 (B)  $\text{CH}_3\text{HgI} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgCl} + \text{HI}$   
 (C)  $\text{CaO} + \text{ZnS} \rightleftharpoons \text{CaS} + \text{ZnO}$   
 (D)  $\text{HgCl}_4^{2-} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-} + 4\text{Cl}^-$
19. 假定下列物种都存在,最稳定的物种应该是 ( )  
 (A)  $\text{FeO}_4$  (B)  $\text{PtO}_4$  (C)  $\text{RuO}_4$  (D)  $\text{OsO}_4$

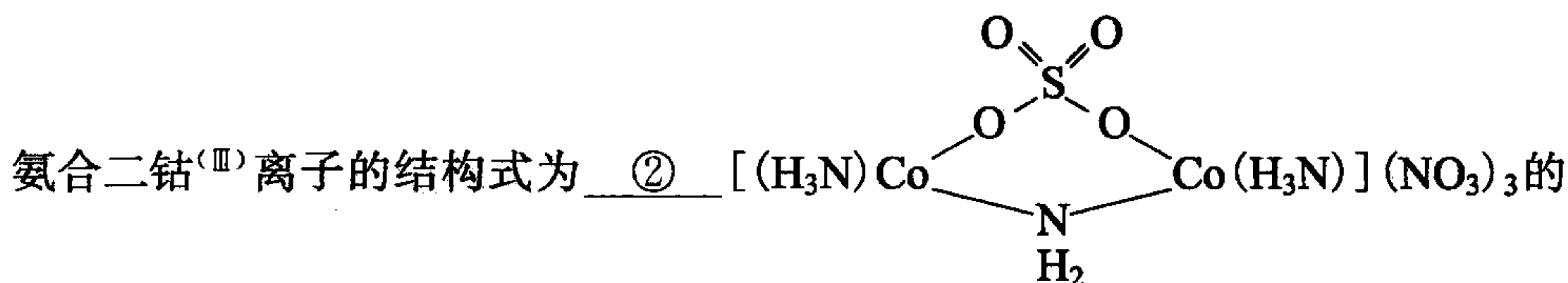


20. 由七个  $\text{MoO}_6$  (  ) 堆积组成的阴离子团的化学式为 ( )

- (A)  $\text{Mo}_7\text{O}_{22}^{2-}$  (B)  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (C)  $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{10-}$  (D)  $\text{Mo}_7\text{O}_{28}^{14-}$

## 二、填空题(每空 1 分,共 30 分)

- (5 分)超酸的英文名为 ①。写出两种超酸组成的化学式 ②, ③;超酸的质子可以进攻  $\sigma$  键,超酸与  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  反应,可以生成 ④ 和 ⑤ 两种碳正离子(用化学式表示)。
- (4 分)液态  $\text{N}_2\text{O}_4$  的自偶电离方程式为 ①,液态  $\text{N}_2\text{O}_4$  与铜反应的方程式为 ②,在液态  $\text{N}_2\text{O}_4$  中,1 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$  与 3 mol 纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应,生成 6 mol 离子的方程式为 ③,该方程③中粒子数的确定可通过 ④ 法来测定, $\text{N}_2\text{O}_4$  分子的路易斯结构式(标出原子的形式电荷)为 ⑤。
- (3 分)化合物  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)\text{Br}$  存在的异物体数目为 ① 种,这是因为  $\text{CO}_3^{2-}$  离子配体 ②。这些异构体中  $\text{Co}(\text{III})$  离子采取 ③ 杂化方式。
- (3 分) $\text{cis}[\text{PtCl}_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$  的名称为 ①,二( $\mu$ -羟) $\cdot\mu$ -亚硝酸根(O,N) $\cdot$ 六



名称为 ③。

- (5 分) $\text{C}_8\text{K}$  是属于 ① (填路易斯酸或路易斯碱),它与纯水可以发生两种反应:一种有气体放出的反应方程式为 ②;另一种没有气体放出的反应方程式为 ③。以  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  作为锂离子电池的正极材料,可嵌入/脱嵌  $\text{Li}^+$  离子。1.00 g  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  的理论容量为 406 mAh,则 1 mol  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  ( $198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 充放电时转移的摩尔电子数  $n =$  ④。根据计算结果写出  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  可嵌入/脱嵌  $\text{Li}^+$  的电极反应为 ⑤。
- (8 分) $\text{C}_{60}$  分子中 C 原子的杂化方式为 ①;  $\angle\text{CCC}$  键角在 ② 范围之内,它由 ③ 个正五边形和 ④ 个正六边形组成,这类原子簇(cluster)合物统称为富勒烯(或巴基球),最小的巴基球(由十二个正五边形组成)的分子式为 ⑤。在巴基球中每增加 ⑥ 个碳原子,就增加一个正六边形。 $\text{C}_{60}$  晶体属于 ccp 堆积,在该堆积中  $\text{C}_{60}$  个数:正四面体空隙数:正八面体空隙数等于 ⑦,一个晶胞中有 ⑧ 个  $\text{C}_{60}$ ,该晶体中所有的空隙都填入金属铯原子,

该  $C_{60}$  的铯化物的化学式为 ⑨。

### 三、正确书写反应方程式(每题 2 分,共 10 分)

1. 在酸性条件下,  $Cr^{3+}(aq)$  与  $MnO_4^-(aq)$  反应。
2. 白磷与氢氧化钡溶液反应。
3. 五羰基合铁与一氧化氮反应。
4. 在草酸溶液中,草酸根离子与重铬酸根离子反应。
5.  $Ni^{2+}$  与丁二酮肟反应。

### 四、正确书写下列物种的结构式(每小题 2 分,共 10 分)

1.  $Pt_2I_6^{2-}$
2.  $Bi_2Cl_8^{2-}$
3.  $ReH_9^{2-}$
4.  $(LiCH_3)_4$
5. 面式- $Co(gly)_3$

### 五、回答问题(每小题 5 分,共 20 分)

1.  $(H_3Si)_3N$  与  $(H_3C)_3N$  比较,哪一个路易斯碱性强? 试解释你的结论。
2. 试解释  $NF_3$  的沸点为  $-129^\circ C$ , 而  $NH_3$  的沸点为  $-33^\circ C$ ?
3. 在地球的电离层中,可能存在下列离子团:  $ArCl^+$ 、 $OF^+$ 、 $PS^+$ 、 $SCl^+$ , 试排出这些离子团的稳定性顺序并说明理由。
4. 通过红外光谱测定  $[Mn(CO)(NO)(C_5H_5)]_2$  结构中伸缩振动频率:  $\nu_{CO}$  为 1950 和  $1780\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{NO}$  为 1700 和  $1500\text{ cm}^{-1}$ , 试画出该化学式的结构式, 并指出结构式中相对应的 CO、NO 的频率, 说明相应的理由。

### 六、推断题(15 分)

20 世纪 90 年代初,科学家发现了碳纳米管,其结构相当于石墨结构层卷曲连接而成。近来,人们合成了化合物(E)的纳米管,其结构与碳纳米管十分相似。

气体(A)与气体(B)相遇立即生成一种白色晶体(C)。在同温同压下,气体(A)的密度约为气体(B)的密度的 4 倍。气体(B)易溶于水,向其浓水溶液通入  $CO_2(g)$ , 可生成白色晶体(D)。晶体(D)的热稳定性不高,在室温下缓慢分解,放出  $CO_2$ 、水蒸气和(B); 晶体(C)在高温下分解,生成具有润滑性的白色晶体( $E_1$ ), ( $E_1$ )在高温、高压下可转变为一种硬度很高的晶体( $E_2$ )。( $E_1$ )和( $E_2$ )是化合物(E)的两种不同结晶形态,都是新型固体材料;(E)可与单质氟反应,主要产物之一是(A)。

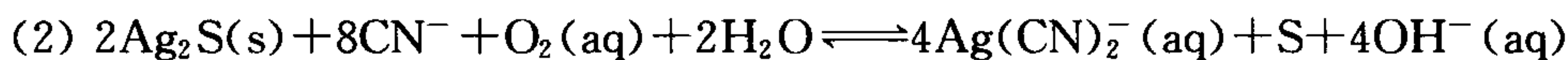
1. 写出(A)~(E)的化学式。
2. 写出(A)与(B)反应的化学反应方程式。按照酸碱理论,这属于何种类型的反应? (A), (B), (C)各属于哪一类物质?
3. 分别画出( $E_1$ )和( $E_2$ )晶体的晶胞图并写出( $E_2$ )晶胞中的原子坐标。说明( $E_1$ )和( $E_2$ )晶体中化学键特征和它们的可能用途。[( $E_1$ )晶胞中有两套原子坐标:

$$(0,0,0)\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}\right);(0,0,\frac{1}{2})\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},0\right)]$$

4. 化合物(A)与  $C_6H_5NH_2$  在苯中回流,可生成它们的 1:1 加合物;将这种加合物加热到  $280^\circ C$ ,生成一种环状化合物(其中每 mol 加合物失去 2 mol HF)。这种环状化合物是一种非极性物质。写出该环状化合物的结构式。

### 七、计算题(25分)

1. 为了回收废定影液中的银[以  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  形式存在],往往可以先用由硫代乙酰胺水解产生的  $H_2S$  使废定影中的银转化为  $Ag_2S$ ,再用氰化、氧化法把  $Ag_2S$  转化成  $Ag(CN)_2^-$ ,最后用锌还原法将  $Ag(CN)_2^-$  还原为金属银。用下面数据计算下列反应的平衡常数。



$$H_2S: K_1 = 9.8 \times 10^{-8}, \quad K_2 = 1.1 \times 10^{-12} \quad H_2S_2O_3: K_2 = 2.5 \times 10^{-2}$$

$$K_{f, Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = 2.9 \times 10^{13}, \quad K_{f, Ag(CN)_2^-} = 1.3 \times 10^{21}$$

$$\varphi_{S/S^{2-}}^\ominus = -0.48 V, \quad \varphi_{O_2/OH^-}^\ominus = +0.40 V, \quad K_{sp, Ag_2S} = 6.0 \times 10^{-51}$$

2. 样品的总铁量可以用重量法测定:  $Fe^{3+} \xrightarrow{OH^-} Fe(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3$
- (1) 估算  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $FeCl_3$  溶液的 pH。假定  $Fe(OH_2)_6^{3+}$  是一元酸,  $K_a = 6.3 \times 10^{-3}$
- (2) 计算上述溶液开始生成氢氧化铁沉淀时的 pH。 [ $K_{sp, Fe(OH)_3} = 6.3 \times 10^{-38}$ ]
3. 为制备  $pH=7.4$  的缓冲液,将  $0.80 \text{ mol/L}$  的  $NaOH$  溶液加入到  $250 \text{ mL}$  含有  $3.48 \text{ mL}$  浓磷酸的水溶液中,计算需加入的  $NaOH$  溶液的体积(体积可以加和,保留 3 位有效数字)。(浓磷酸的浓度为  $85 \text{ wt}\%$ , 密度  $= 1.69 \text{ g/mL}$ ,  $M_{H_3PO_4} = 98.00$ ,  $H_3PO_4: pK_{a_1} = 2.1, pK_{a_2} = 7.2, pK_{a_3} = 12.7$ )

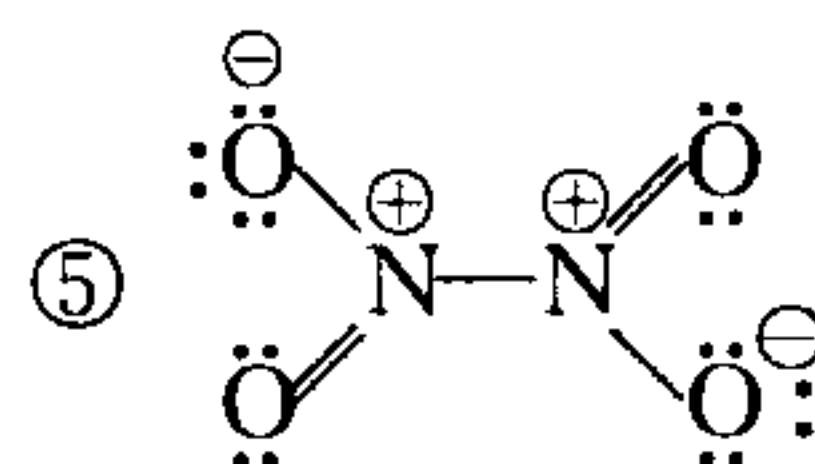
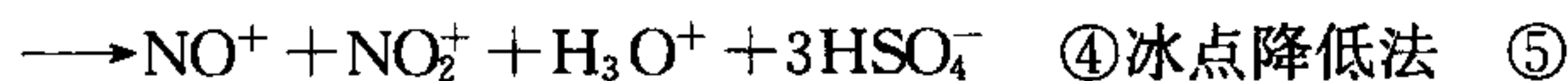
## 参 考 答 案

### 一、选择题(每小题 2 分,40 分)

1. (B)    2. (C)    3. (C)    4. (B)    5. (B)    6. (D)    7. (D)    8. (D)    9. (A)  
10. (D)    11. (C)    12. (B)    13. (B)    14. (A)    15. (C)    16. (C)    17. (D)    18. (D)  
19. (D)    20. (B)

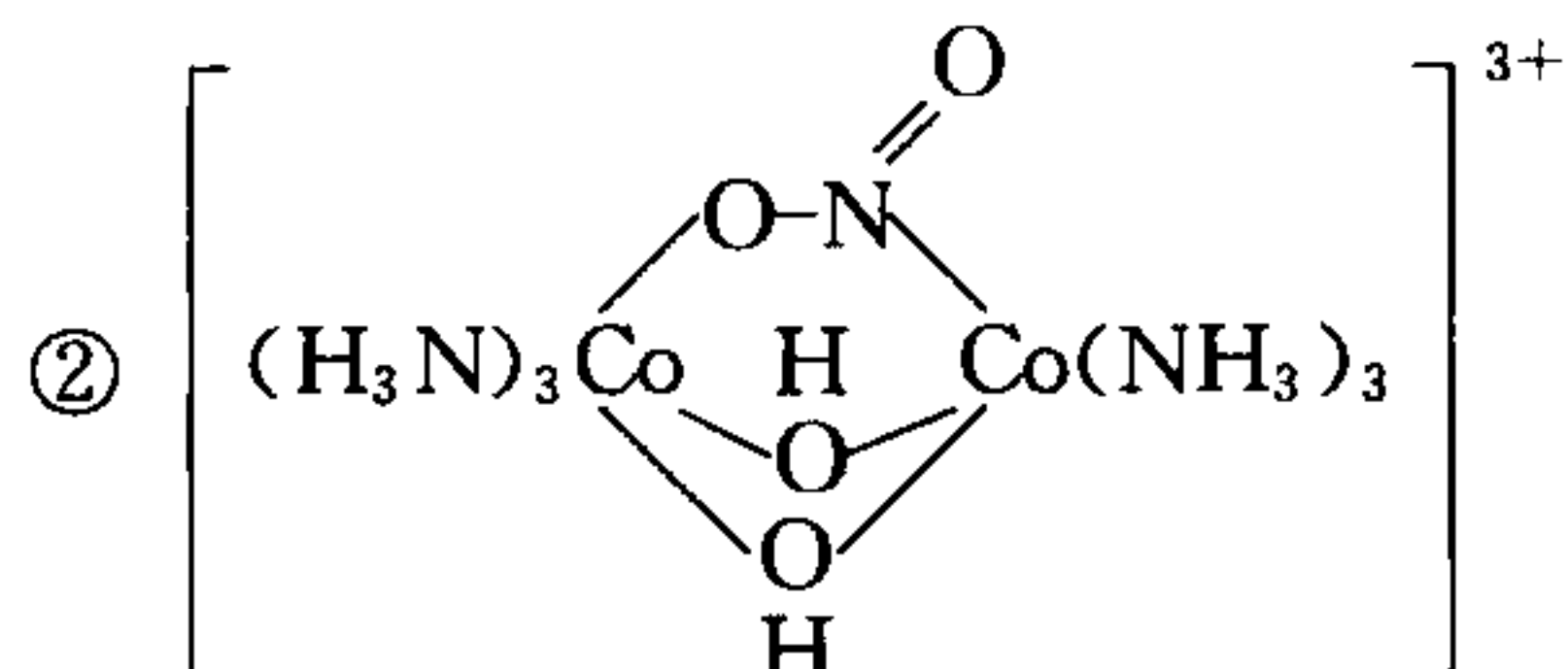
### 二、填空题(每空 1 分,30 分)

1. ①superacid, ② $HF \sim SbF_5$ , ③ $HSO_3F \sim SbF_5$ , ④ $CH_3^+$ , ⑤ $C_2H_5^+$
2. ① $2NO_2(l) \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$     ② $Cu + 2N_2O_4(l) \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO$     ③ $N_2O_4 + 3H_2SO_4$



3. ① 3种, ② 既作单齿、又作双齿配体, ③ d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>

4. ① 顺式-二氯·二(三乙基膦)合铂(II),



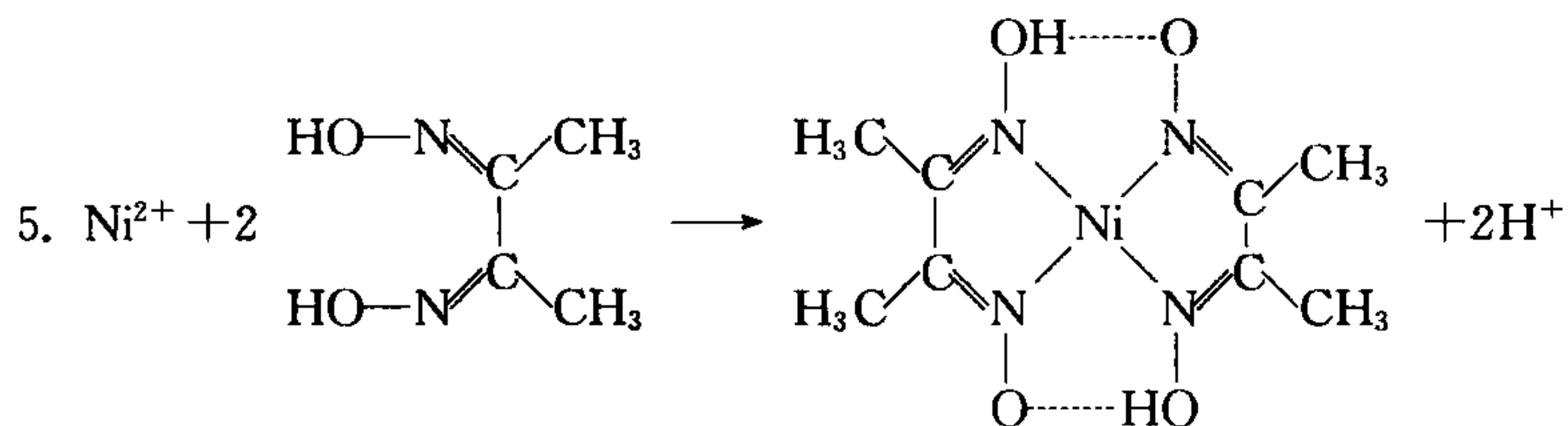
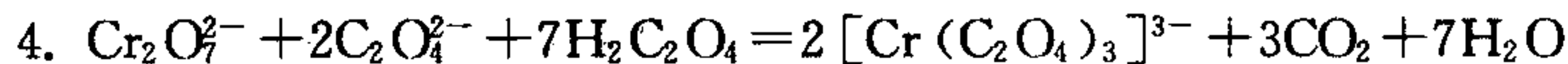
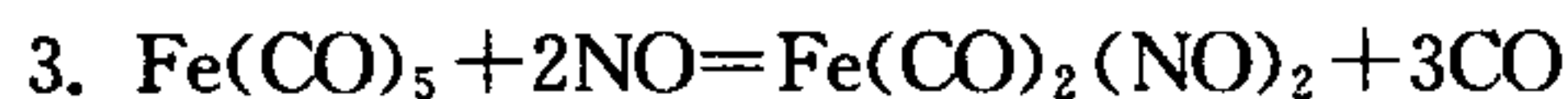
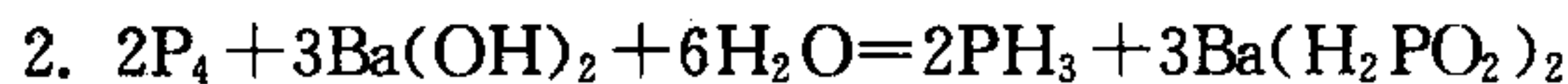
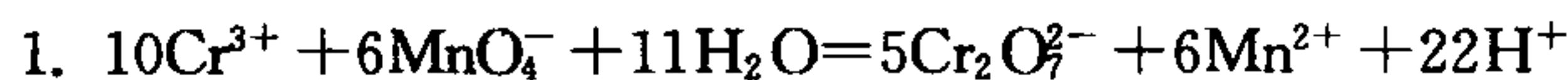
③ 硝酸 μ-氨基·μ-硫酸根·二[四氨合钴(III)]

5. ① 路易斯碱, ② C<sub>8</sub>K + H<sub>2</sub>O = C<sub>8</sub>(石墨) + KOH + H<sub>2</sub>, ③ C<sub>8</sub>K + H<sub>2</sub>O = C<sub>8</sub>H + KOH,

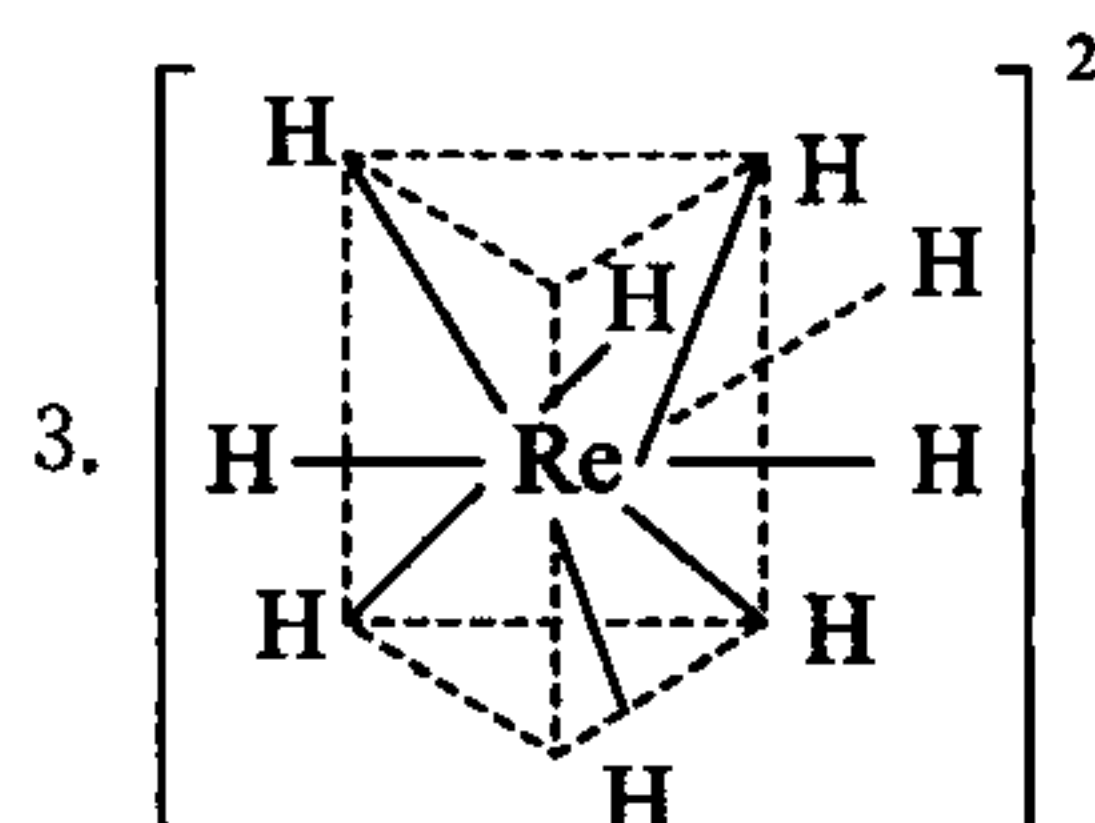
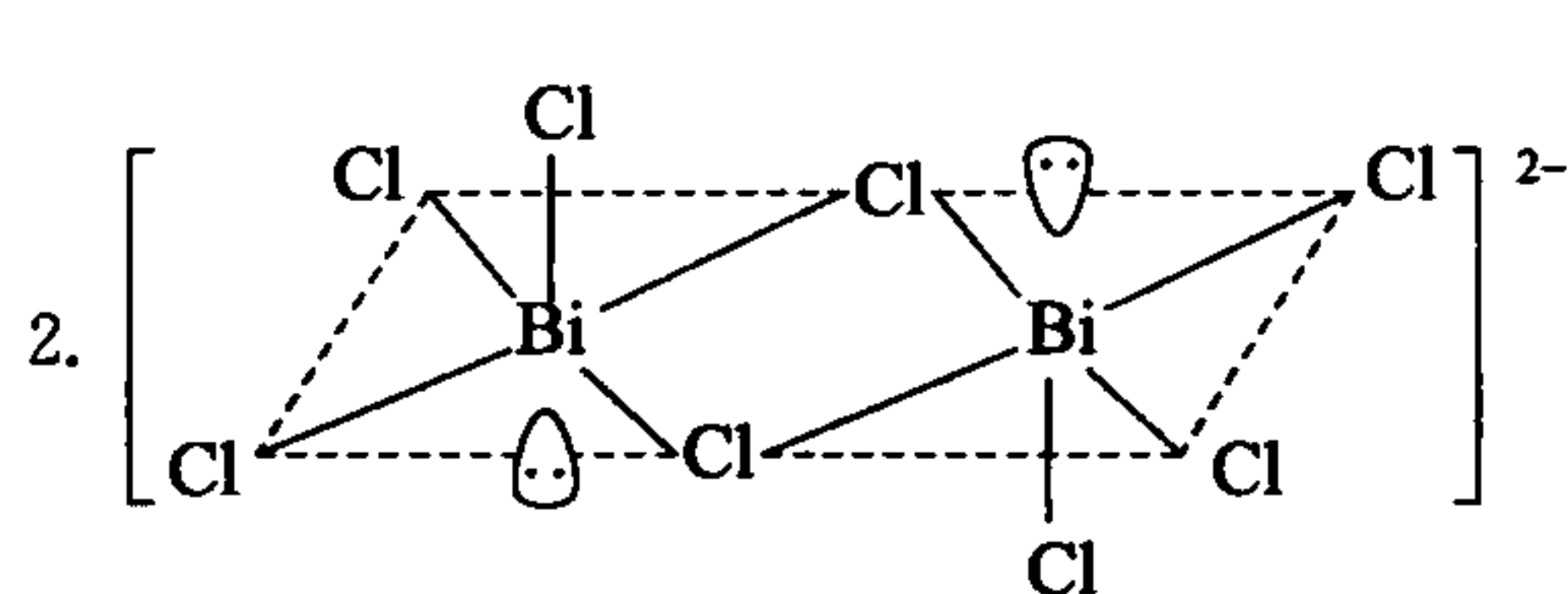
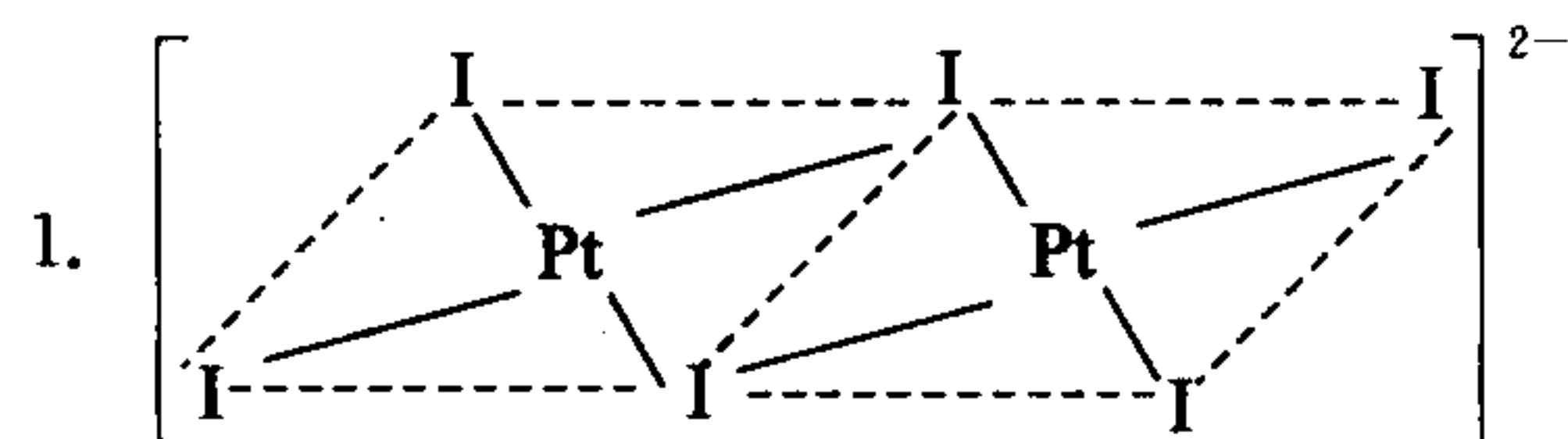
④ 3, ⑤ K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> + 3Li<sup>+</sup> + 3e<sup>-</sup> ⇌ K<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub>

6. ① sp<sup>2</sup> ~ sp<sup>3</sup>, ② 120° ~ 109°28', ③ 12, ④ 20, ⑤ C<sub>20</sub>, ⑥ 2, ⑦ 1 : 2 : 1, ⑧ 4, ⑨ Cs<sub>3</sub>C<sub>60</sub>

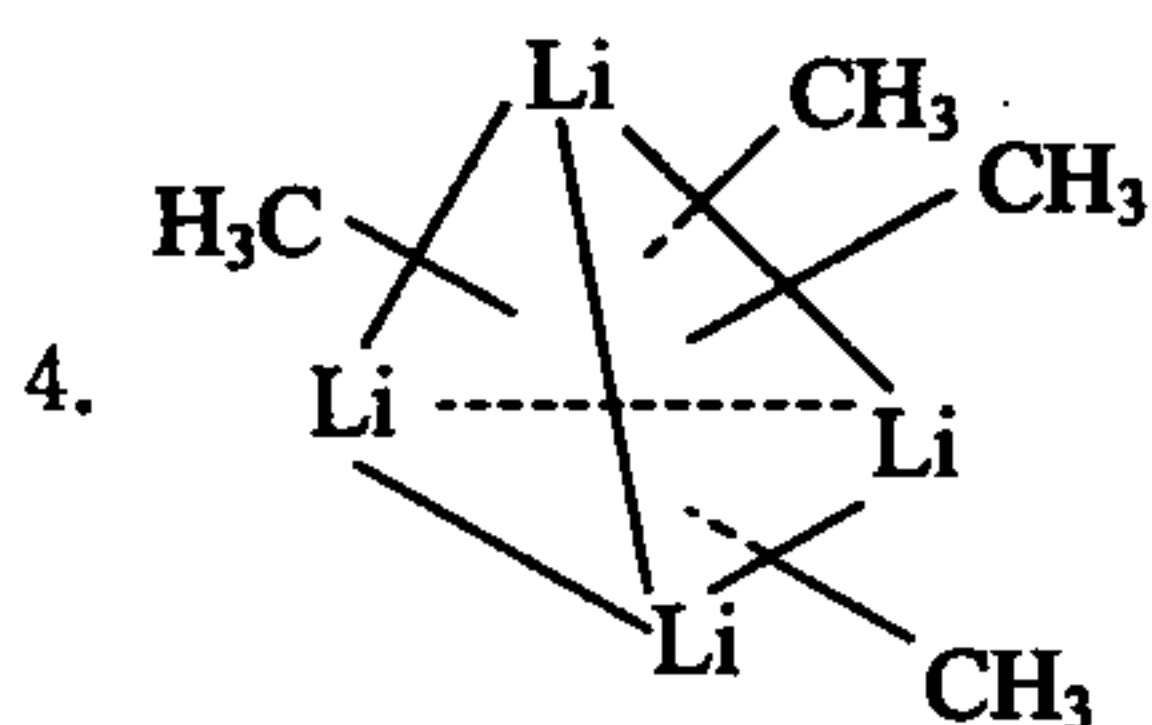
三、(每小题 2 分, 10 分)



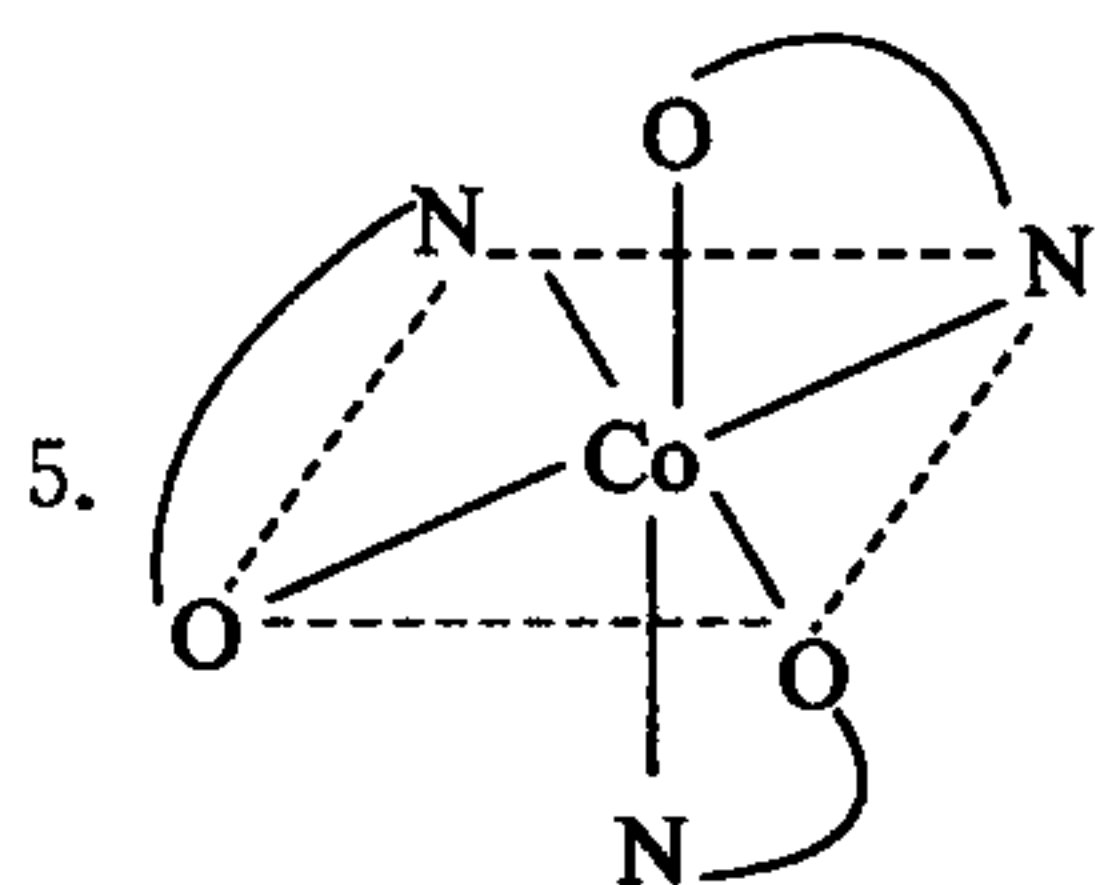
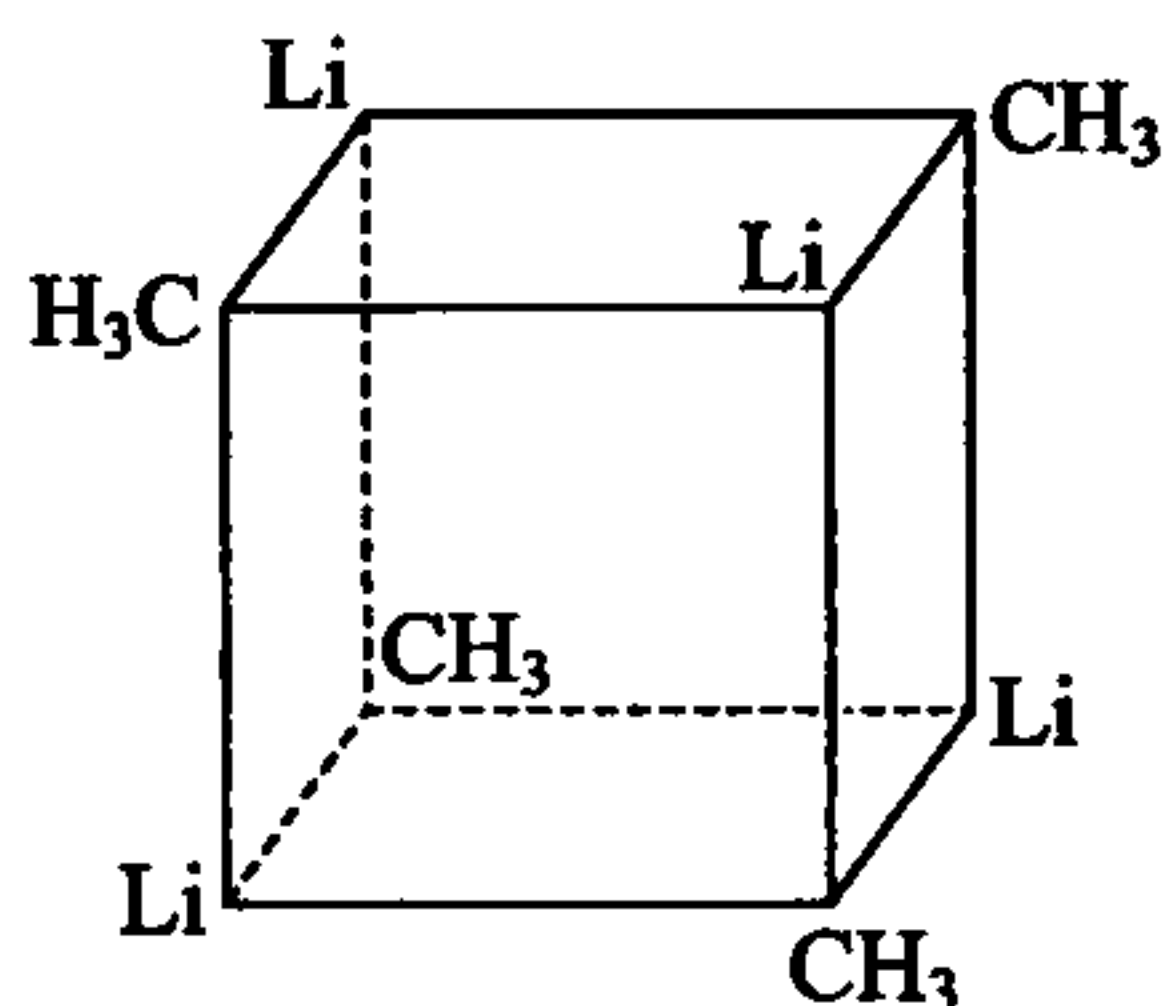
四、(10 分)







或者



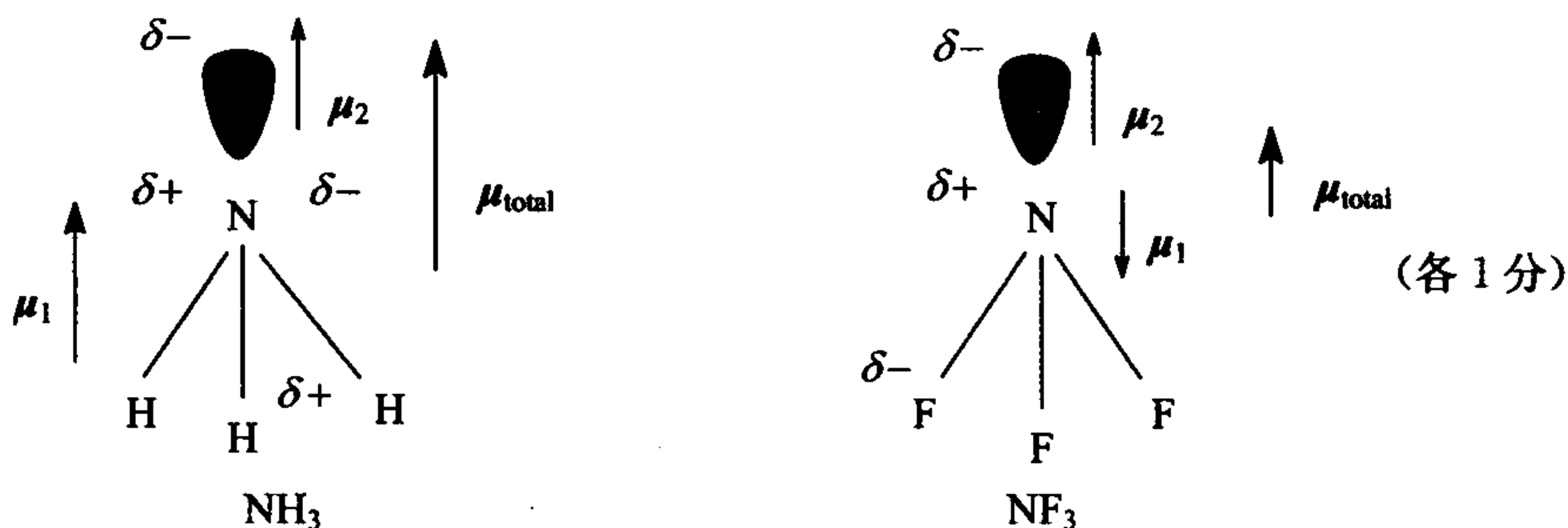
### 五、回答问题(20分)

#### 1. $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ 的路易斯碱性强 (2分)

因为在  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  中, N 原子采取  $\text{sp}^2$  杂化, 这三个杂化轨道上的单电子与 SiH<sub>3</sub> 中 Si 原子上的一个单电子形成  $\sigma$  键, N 原子未参与杂化的 2p 轨道上的一对电子占有 Si 原子的 3d 空轨道, 形成  $d-p\pi$  键, 削弱了 N 原子给出孤对电子对的能力, 而在  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$  中, N 原子采取  $\text{sp}^3$  杂化,  $\text{sp}^3$  杂化轨道中有一对孤对电子不参与成键, 所以给出电子对的能力强。故  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$  的路易斯碱性强于  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  的路易斯碱性。(3分)

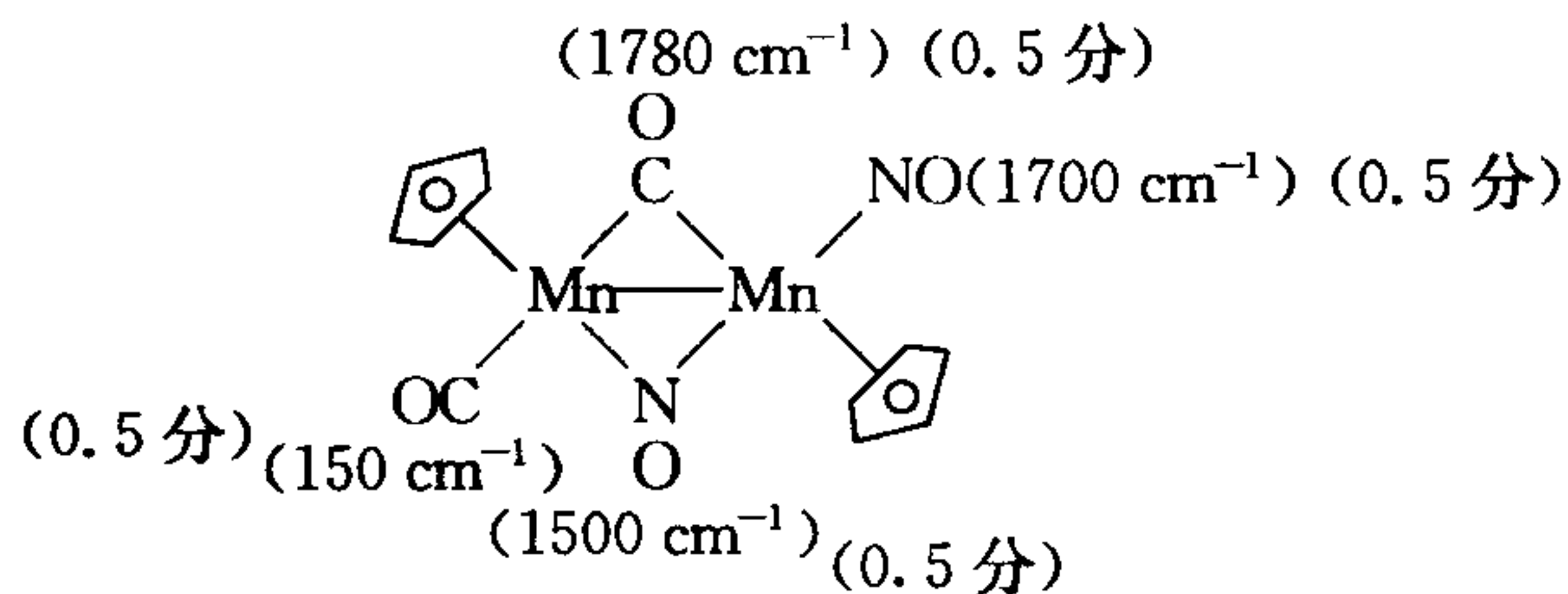
#### 2. $\text{NF}_3$ 的沸点与 $\text{NH}_3$ 的沸点数据比较说明 $\text{NH}_3$ 分子之间的相互作用比 $\text{NF}_3$ 分子之间的相互作用强。(1分)

从下面的这两个分子的键的偶极矩和原子的偶极矩(氮原子指向孤对电子对)的分析看,  $\text{NH}_3$  分子的偶极矩大于  $\text{NF}_3$  分子的偶极矩, 所以  $\text{NH}_3$  的沸点比  $\text{NF}_3$  的沸点高。(2分)



#### 3. 根据等电子体原理, $\text{ArCl}^+$ , $\text{OF}^+$ , $\text{PS}^+$ , $\text{SCl}^+$ 的键级分别为 1, 2, 3, 2, (2分) 键级越大, 键能越大, 稳定性越大, (1分) 又 $\text{OF}^+$ 的键短于 $\text{SCl}^+$ 键, 所以这些物种稳定性的顺序为: $\text{PS}^+ > \text{OF}^+ > \text{SCl}^+ > \text{ArCl}^+$ (2分)

4.



由于端基配位的 CO, NO 与中心原子形成的反馈  $\pi$  键弱于边桥基配位的 CO, NO 与中心原子形成的反馈  $\pi$  键, 所以端基配位的 CO, NO 分子的键长比边桥基配位的 CO, NO 分子的键长短, 它们的红外光谱伸缩振动频率比端基配位的边桥基配位的高。(2 分)

### 六、推断题(15 分)

1. (A):  $\text{BF}_3$ , (B):  $\text{NH}_3$ , (C):  $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ , D:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , E:  $\text{BN}$  或  $(\text{BN})_x$  (5 分)

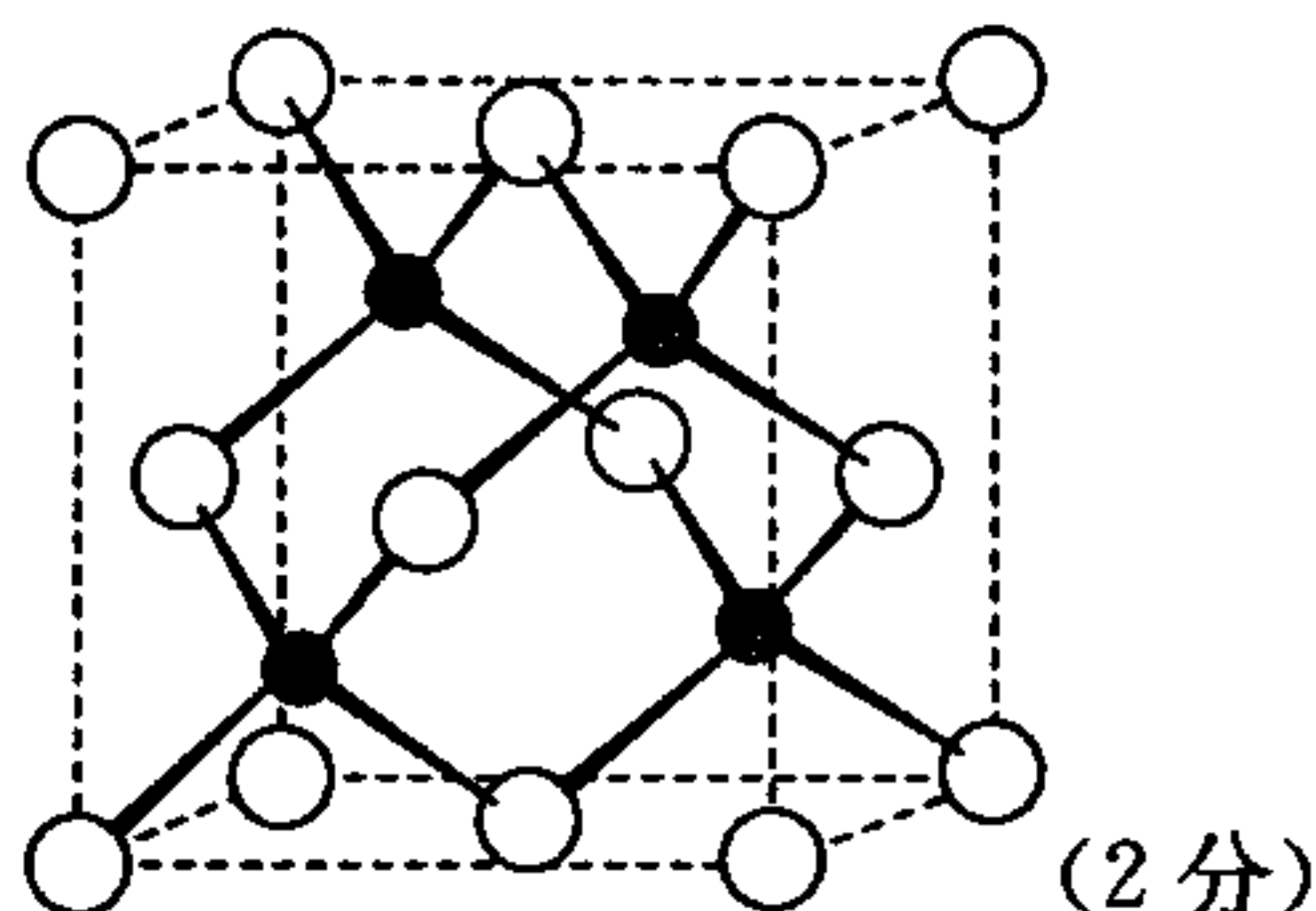
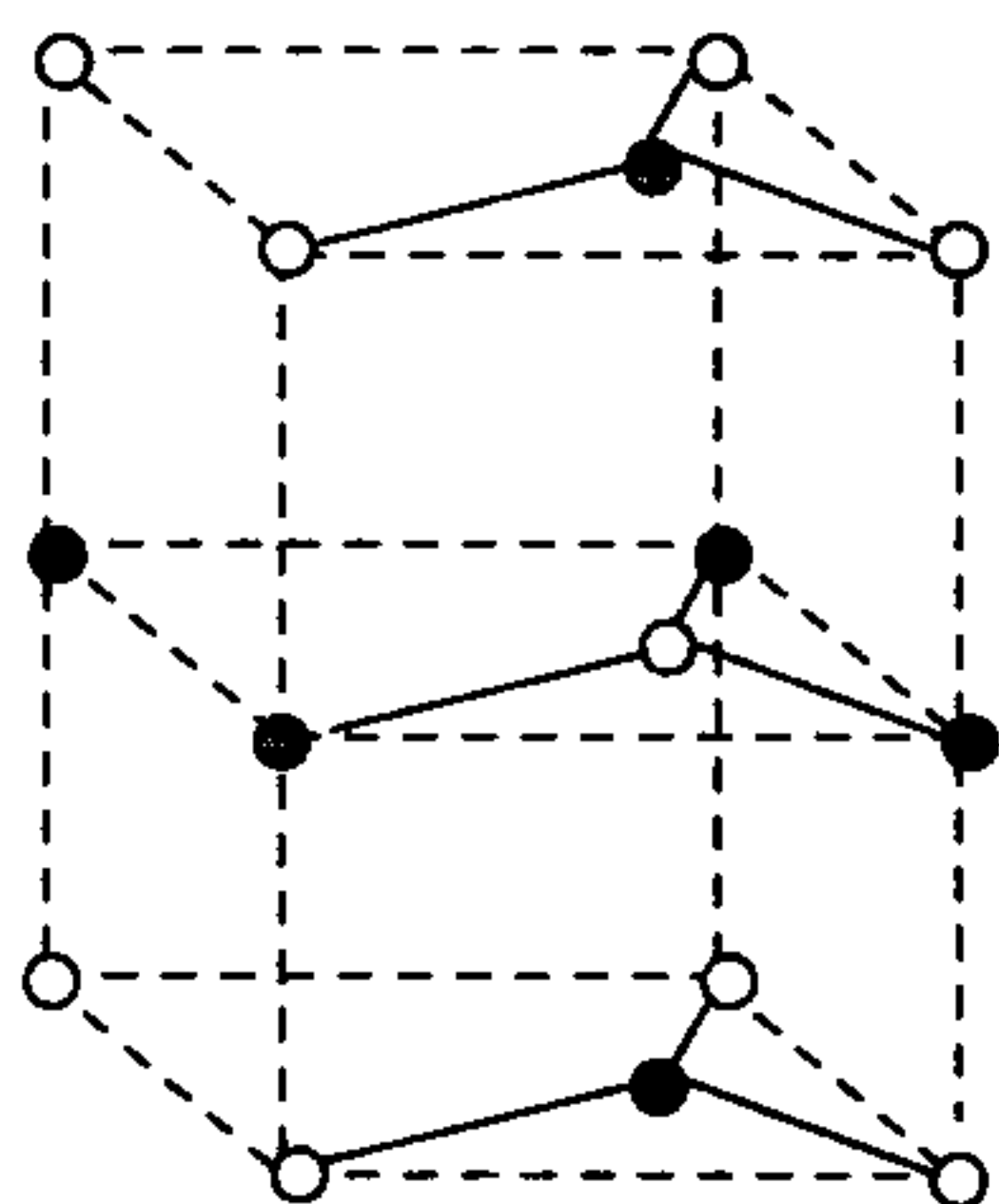
2.  $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$ , 路易斯酸碱加合反应。

$\text{BF}_3$ —路易斯酸,  $\text{NH}_3$ —路易斯碱,  $\text{H}_3\text{NBF}_3$ —酸碱加合物。(2 分)

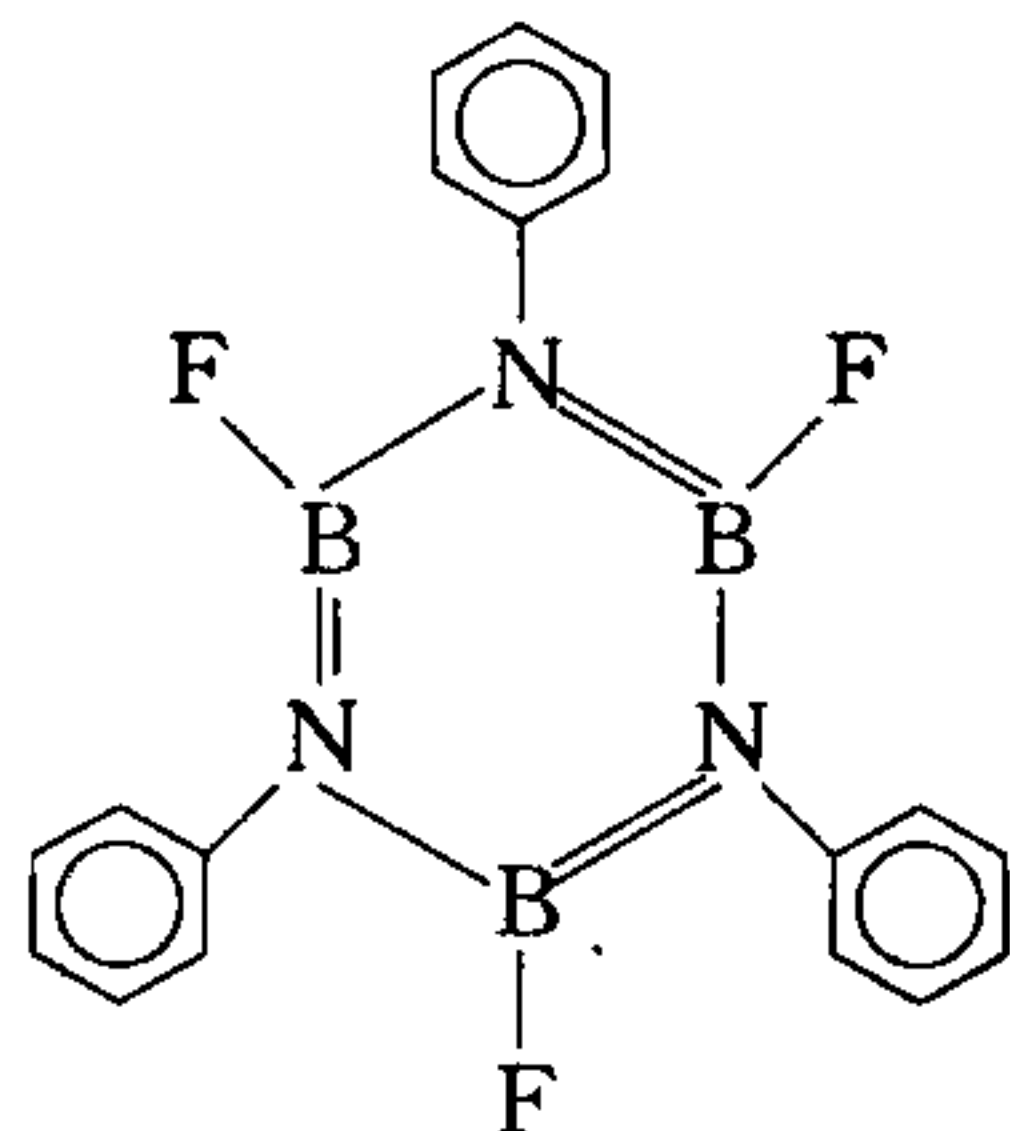
3.  $E_2$  坐标为:

● B(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2) (1 分)

○ N(1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4) (1 分)



4.



### 七、计算题(25 分)

1. (10 分)





$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]^2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]^2 [\text{H}_2\text{S}]} \\ &= \frac{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]^2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]^2 [\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ag}^+]^2} \times \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \times \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} \times \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^4}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]^2} \times \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}]} \times \frac{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]^2}{[\text{H}^+]^2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \quad (1 \text{分}) \\ &= (K_{f, \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2})^{-2} \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot (K_{sp, \text{Ag}_2\text{S}})^{-1} \cdot (K_{a_2, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3})^{-2} \\ &= (2.9 \times 10^{13})^{-2} \times 9.1 \times 10^{-8} \times 1.1 \times 10^{-12} \times (6.0 \times 10^{-51})^{-1} \times (2.5 \times 10^{-2})^{-2} \\ &= 3.17 \times 10^7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^4 [\text{OH}^-]^4}{[\text{CN}^-]^8 \times p_{\text{O}_2}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^4 [\text{OH}^-]^4}{[\text{CN}^-]^8 \times p_{\text{O}_2}} \times \frac{[\text{Ag}^+]^4}{[\text{Ag}^+]^4} \times \frac{[\text{S}^{2-}]^2}{[\text{S}^{2-}]^2} \\ &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^4}{[\text{Ag}^+]^4 [\text{CN}^-]^8} \cdot [\text{Ag}^+]^4 \cdot [\text{S}^{2-}]^2 \cdot \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{S}^{2-}]^2 \times p_{\text{O}_2}} \\ &= (K_{f, \text{Ag}(\text{CN})_2^-})^4 \cdot (K_{sp, \text{Ag}_2\text{S}})^2 \cdot K'' \quad (1 \text{分}) \end{aligned}$$

$$K'' = \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{S}^{2-}]^2 \times p_{\text{O}_2}}$$



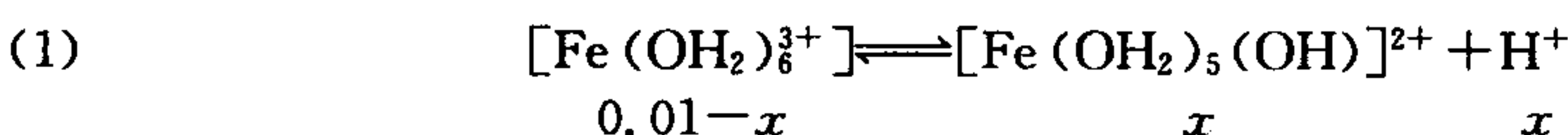
$$\therefore \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} = \varphi_{\text{S}/\text{S}^{2-}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{S}^{2-}]} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore \frac{0.0592}{4} \lg \frac{[\text{OH}^-]^4}{p_{\text{O}_2} [\text{S}^{2-}]^2} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus - \varphi_{\text{S}/\text{S}^{2-}}^\ominus = 0.40 - (-0.48)$$

$$\therefore \lg K'' = 4 \times 0.88 / 0.0592 = 59.4595 \quad \therefore K'' = 2.88 \times 10^{59} \quad (2 \text{分})$$

$$\therefore K_2 = (1.3 \times 10^{21})^4 \times (6.0 \times 10^{-51})^2 \times 2.88 \times 10^{59} = 2.96 \times 10^{43} \quad (1 \text{分})$$

2. (8分)



$$\therefore \frac{x^2}{0.01 - x} = 6.3 \times 10^{-3}$$

$$\therefore x^2 + 6.3 \times 10^{-3}x - 6.3 \times 10^{-5} = 0 \quad (2 \text{分})$$

$$\therefore x = \frac{-6.3 \times 10^{-3} + \sqrt{(6.3 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 6.3 \times 10^{-5}}}{2} = 5.39 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2.27 \quad (2 \text{分})$$

$$(2) K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6.3 \times 10^{-38}, [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore [\text{Fe}^{3+}] \left[ 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right] = [\text{Fe}^{3+}] \left( 1 + \frac{K_a [\text{OH}^-]}{K_w} \right) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\text{令 } [\text{Fe}^{3+}] = x \quad [\text{OH}^-] = y$$

$$\text{则} \quad \begin{cases} xy^3 = K_{sp} = 6.3 \times 10^{-38} \\ x(1 + \frac{K_a}{K_w} \times y) = 0.010 \end{cases}$$

用迭代法求得  $y=2.15 \times 10^{-12}$ ,  $\text{pH}=14-\text{pOH}=2.40$  (2分)

3. (7分)要配制  $\text{pH}=7.4$  的缓冲溶液,则

$$\text{pH}=\text{p}K_{a2}+\lg \frac{c_{\text{盐}}}{c_{\text{酸}}}=\text{p}K_{a2}+\lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (1\text{分})$$

$$\therefore \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}=1.58 \quad (1\text{分})$$

$$\text{浓磷酸的摩尔浓度为} \frac{85/98}{(100/1.69) \times 10^{-3}}=14.66(\text{mol}\cdot\text{L}) \quad (1\text{分})$$

$\therefore 3.48 \text{ mL}$  的浓磷酸中

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4}=14.66 \times 3.48 \times 10^{-3}=0.051(\text{mol})$$

在同一溶液中浓度之比等于摩尔数之比

$$\text{即} \quad \begin{cases} n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + n_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0.051 \text{ mol} \\ n_{\text{HPO}_4^{2-}} / n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 1.58 \end{cases}$$

$$\text{解得} \quad \begin{cases} n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.0312(\text{mol}) \\ n_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0.0198(\text{mol}) \end{cases}$$

$$\therefore n_{\text{NaOH}}=2n_{\text{HPO}_4^{2-}}+n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}=0.0822(\text{mol}) \quad (1\text{分})$$

$$V_{\text{NaOH}}=\frac{0.0822}{0.80} \times 10^3=103(\text{mL}) \quad (1\text{分})$$



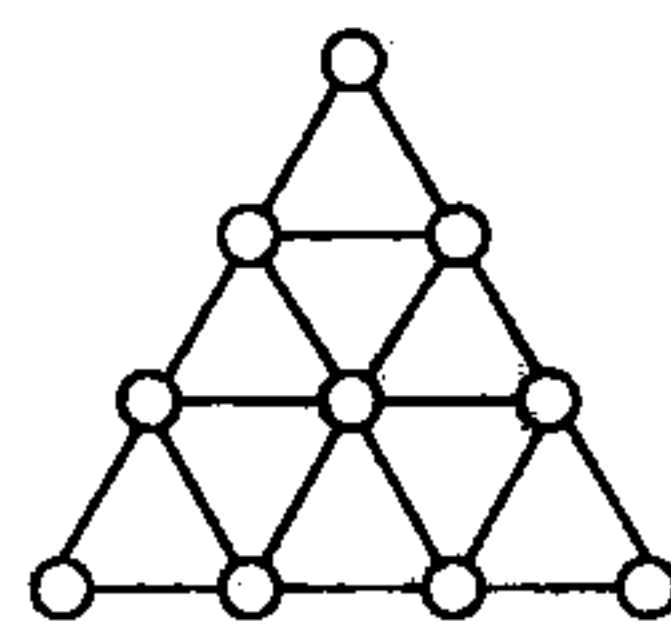
## 附录 8 中国科学院—中国科学技术大学 2010 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题 无机化学试题及参考答案

### 一、选择题(每题 2 分,共 40 分,只有一个正确选项)

- 室温下,下列化学反应熵值改变最大的是 ( )  
 (A)  $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$   
 (B)  $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$   
 (C)  $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g})$   
 (D)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- 在 298 K,反应  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  达平衡时,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 330 \text{ Pa}$ ,反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为 ( )  
 (A)  $-4.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (B)  $+14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (C)  $+139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (D)  $-141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 某氢氧化物  $\text{M}(\text{OH})_3(\text{s})$  的  $K_{\text{sp}} = 2.7 \times 10^{-39}$ ,则其在纯水中的溶解度为 ( )  
 (A)  $1 \times 10^{-10}$  (B)  $2.28 \times 10^{-10}$  (C)  $2.7 \times 10^{-18}$  (D)  $5.2 \times 10^{-20}$
- 在酸性溶液中  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液将  $10 \text{ cm}^3$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{KI}$  溶液完全氧化成  $\text{I}_2$ ,需消耗  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (式量为 294) 的质量(mg)为 ( )  
 (A) 49 (B) 98 (C) 0.049 (D) 0.098
- 下列各组酸的酸性强度排序错误的是 ( )  
 (A)  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$  (B)  $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$   
 (C)  $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_2$  (D)  $\text{H}_5\text{IO}_6 > \text{HIO}_4$
- 对于下面两个溶液中的反应的方程式,说法完全正确的是 ( )  

$$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} \quad \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$$
 (A) 两式的  $\epsilon^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus, K_c^\ominus$  都相等 (B) 两式的  $\epsilon^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus, K_c^\ominus$  不等  
 (C) 两式的  $\Delta_r G_m^\ominus$  相等,  $\epsilon^\ominus, K_c^\ominus$  不等 (D) 两式的  $\epsilon^\ominus$  相等,  $\Delta_r G_m^\ominus, K_c^\ominus$  不等
- 在等温、等压条件下,未知气体 X 的扩散速率是  $\text{CO}_2$  的 1.14 倍,则该未知气体 X 的化学式为 ( )  
 (A)  $\text{O}_2$  (B)  $\text{C}_2\text{H}_6$  (C)  $\text{CO}$  (D)  $\text{PH}_3$

8. 符合基态碳原子中的一个电子的一组量子数( $n, l, m_l, m_s$ )为 ( )  
 (A) 3, 1, -1, 1/2 (B) 2, 0, 0, -1/2 (C) 2, 2, -1, 1/2 (D) 1, 0, 1, 1/2
9.  $\text{CN}_2^{2-}$  离子的几何构型为 ( )  
 (A) 角型 (B) 直线型 (C) 三角形 (D) 四面体
10. 在  $\text{Zr}_4\text{H}(\text{s})$  中, Zr 原子以 hcp 堆积, H 原子占有 Zr 原子围成的正四面体空隙, 则 H 原子的空隙占有率为 ( )  
 (A) 12.5% (B) 25% (C) 50% (D) 75%
11. 右图是正四面体的金原子簇  $\text{Au}_n$  一个三角面图, 根据该图, 确定  $\text{Au}_n$  中的  $n$  数值为 ( )  
 (A) 17 (B) 18 (C) 19 (D) 20
12. 下列化合物中, 存在金属-金属键的是 ( )  
 (A)  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (B)  $(\text{OC})_4\text{Mn}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Mn}(\text{CO})_4$   
 (C)  $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$  (D)  $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}$
13.  $[\text{Ni}(\text{NO})_3(\text{SiMe}_3)]^z$  (NO 为直线配位) 中,  $z$  值为 ( )  
 (A) 2+ (B) (1)+ (C) (1)- (D) 2-
14. 现已合成出  $\text{CrO}_4^{4-}$ ,  $\text{MnO}_4^{3-}$  和  $\text{FeO}_4^{2-}$  过渡金属含氧酸根离子。其中金属与氧之间键的键长最短的是 ( )  
 (A)  $\text{CrO}_4^{4-}$  (B)  $\text{FeO}_4^{2-}$  (C)  $\text{MnO}_4^{3-}$  (D) 三者等长
15.  $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$  晶体之所以有颜色, 是因为 ( )  
 (A) Fe(II) 的电子通过  $\text{CN}^-$  桥基转递到 Fe(III) 所造成的  
 (B) Fe(III) 在  $\text{CN}^-$  离子的 Oh 场中发生 d-d 电子跃迁造成的  
 (C) 离子的极化造成的  
 (D) Fe(II) 在  $\text{CN}^-$  离子的 Oh 场中发生 d-d 电子跃迁造成的
16. 在  $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{CO})_2$  中, 化学环境不同的 H 原子数目为 ( )  
 (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
17. 某硼氢化物( $\text{B}_x\text{H}_y$ )与过量的水反应, 得到 30.9 mg 硼酸和 30.26 ml 干燥氢气 (在 22 °C, 730 mmHg 柱), 该硼氢化物的实验式为(B 的原子量为 10.811) ( )  
 (A)  $\text{B}_2\text{H}_6$  (B)  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  (C)  $\text{B}_5\text{H}_9$  (D)  $\text{B}_6\text{H}_{10}$
18. 把 Pb 粉和 Fe 粉一起加入到分别为  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  溶液中, 会发生 ( )  
 (A) 有额外的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  生成 (B) 有额外的  $\text{Fe}^{2+}$ 、Pb 生成  
 (C) 有额外的 Fe、Pb 生成 (D) 有额外的 Fe、 $\text{Pb}^{2+}$  生成



19. 下列原电池中,发生  $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$  反应的原电池为 ( )

- (A)  $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{soln}) | \text{AgNO}_3(\text{soln}) | \text{Ag}$   
 (B)  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{soln}) | \text{AgNO}_3(\text{soln}) | \text{Ag}$   
 (C)  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{soln}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$   
 (D)  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{KCl}(\text{soln}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$

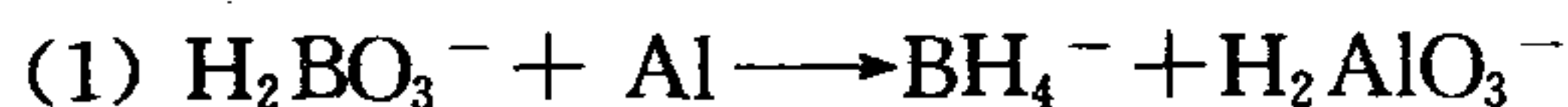
20. 25 °C时,  $10^{-8}\text{mol/L}$  的盐酸溶液的 pH 为 ( )  
 (A) 8 (B) 6 (C) 7~8 之间 (D) 6~7 之间

二、填空题(共 40 分,1~3 每题 2 分,4~5 每题 1 分)

1. (8 分)写出下列条件下的反应方程式

- (1) 在  $\text{NH}_3(\text{l})$  中,  $\text{BiN}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应 ①  
 (2) 在  $\text{ClNO}(\text{l})$  中,  $\text{ClNO}$  与  $\text{FeCl}_3$  反应 ②  
 (3) 在  $\text{SO}_2(\text{l})$  中,  $\text{SOCl}_2$  与  $\text{Fe}$  反应 ③  
 (4) 在  $\text{NOCl}(\text{l})$  中,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  与  $\text{NOCl}(\text{l})$  反应 ④

2. (12 分)用离子电子法配平下列反应



其中的氧化反应为 ①, 还原反应为 ②, 配平的离子方程式为 ③。

(2) 高铈酸根离子  $\text{XeO}_6^{4-}$  能存在于强碱性溶液中, 在酸性条件下,  $\text{Xe}$  的各种正氧化态都有极强的氧化性, 试按要求写出高铈酸根离子与酸性条件下的  $\text{Mn}^{2+}$  反应: 其中的氧化反应为 ④, 还原反应为 ⑤, 配平的离子方程式为 ⑥。

3. (8 分)燃料电池  $\text{CH}_3\text{OH} | \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 | \text{O}_2$  的电极反应式为: 负极 ①, 正极 ②。锂离子二次电池的负极材料是石墨(用  $\text{C}_n$  表示), 正极材料是尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 该电池使用前必须长时间充电, 试写出该电池充电时的电极反应式: 阳极 ①, 阴极 ②。

4. (4 分)铯的某氧化物属立方晶系, 晶胞中铯占有立方体顶点, 氧占有立方体棱心, 其化学式为 ①, 铯占有氧原子围成的 ② 空隙中。若铯占有晶胞中立方体的体心, 那么氧占有立方体的 ③。该晶胞属于 ④。

5. (8 分)配离子  $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$  和  $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$  都有相同的室温摩尔磁化率 (molar magnetic susceptibility)。在  $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$  中,  $\text{Mn}^{2+}$  采取 ① 杂化, 中心离子的价电子构型是 ②, 配离子的几何构型是 ③。在

$[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$  中,  $\text{Mn}^{2+}$  采取 ④ 杂化, 中心离子的价电子构型是 ⑤, 配离子的几何构型为 ⑥。它们的理论磁矩  $\mu$  为 ⑦ 玻尔磁子(B. M.)。  
 $[\text{Mn}(\text{NCS})_4]^{2-}$  存在的异构体类型属 ⑧。

### 三、正确书写下列反应的离子方程式(每题 2 分, 共 10 分)

1. 在酸性条件下, 钒(V)氧正离子与草酸反应。
2. 在碱性条件下, 四氧化三铁与次氯酸钠溶液反应。
3. 在乙醚中, 重铬酸钾溶液与过氧化氢反应。
4. 在酸性条件下, 过二硫酸铵溶液与硫酸锰(II)溶液反应。
5. 在碱性条件下,  $\text{S}_4\text{N}_4$  发生歧化反应。

### 四、正确画出下列物种的结构式(每题 2 分, 共 10 分)

1.  $[\text{Pt}_2\text{I}_6]^{2-}$
2.  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
3. 闪锌矿晶胞
4. 三聚氰胺
5.  $\text{B}_4\text{H}_{10}$

### 五、回答下列问题(每题 10 分, 共 20 分)

1. (10 分)试说明下列问题中加(浓)盐酸的作用是什么? 写出相应的反应方程式。
  - (1)  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  与  $\text{KI}(\text{aq})$  反应。
  - (2) 金与浓  $\text{HNO}_3$  反应。
  - (3) 配制  $\text{SnCl}_2$  溶液。
2. (10 分)试画出水的相图(在图上标明各区的相), 用相图解释真空(冷冻)干燥的原理。这种干燥方式适合什么情况?

### 六、计算题(每题 10 分, 共 30 分)

1. (10 分)在 298 K, 1 atm 下, 丙烯醛是液体。已知

$$\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_{\text{m}, \text{丙烯醛}}^\ominus = -1628.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{挥发}} H_{\text{m}, \text{丙烯醛}}^\ominus = 200.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{升华}} H_{\text{m}, \text{石墨}}^\ominus = 717.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

键型	H—H	O=O	C—H	C—C	C=C	C=O
键能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	434.7	494.9	413.8	346.9	614.5	727.3

- (1) 由丙烯醛的燃烧计算其焓标准生成焓。
- (2) 由键能确定标准生成焓。
- (3) 解释上述两个数值之差。
2. (10 分)在 298 K, 电池  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \mid \text{AgSO}_4(\text{s}) \mid \text{Ag}$  的电动势  $\epsilon = 1.535 \text{ V}$ , 已知  $K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{SO}_4}^\ominus = 9.58 \times 10^{-6}$ ,  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = +0.799 \text{ V}$ 。
  - (1) 写出电极反应和电池反应。



(2) 计算  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}$ 。

(3) 计算  $\varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}}^{\ominus}$ 。

3. (10分) 一个盛有稀酸的瓶子上的标签破损, 只能读出其浓度。现有一台 pH 计, 测量稀酸的 pH 显示其氢离子浓度恰好与标签上所标的浓度相等。此溶液会是乙二胺四乙酸吗? 如果是, 请计算其浓度。(EDTA:  $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.70$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} = 2.60$ ,  $\text{p}K_{\text{a}3} = 6.30$ ,  $\text{p}K_{\text{a}4} = 10.60$ )

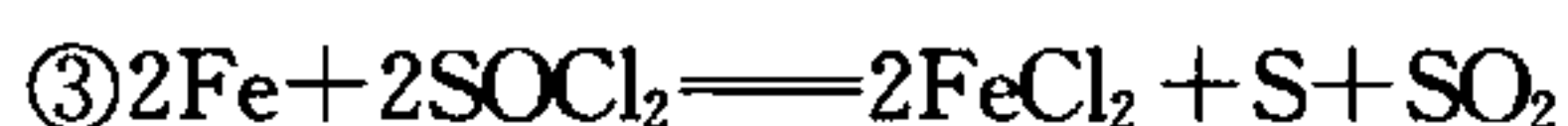
## 参 考 答 案

一、选择题(共 40 分, 每小题 2 分)

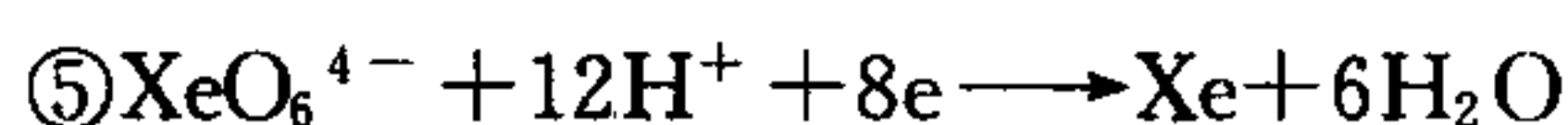
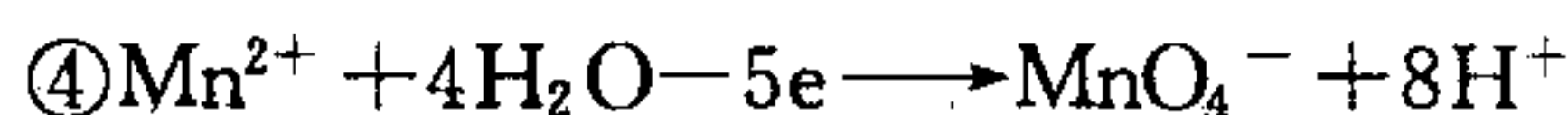
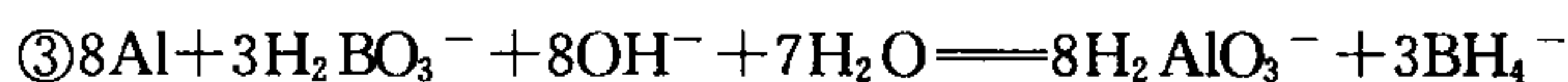
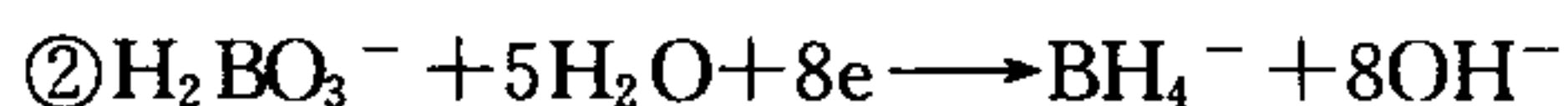
1. (D) 2. (B) 3. (C) 4. (A) 5. (D) 6. (D) 7. (D) 8. (B) 9. (B)  
10. (A) 11. (D) 12. (C) 13. (A) 14. (B) 15. (A) 16. (C) 17. (C) 18. (B)  
19. (C) 20. (D)

二、填空题(共 40 分, 第 1~3 题每空 2 分, 第 4、5 题每空 1 分)

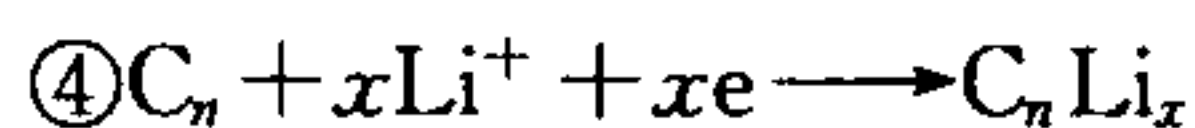
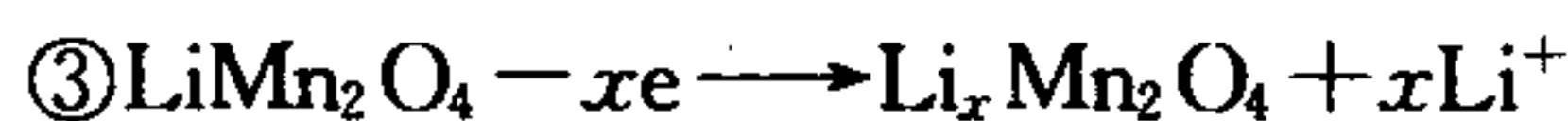
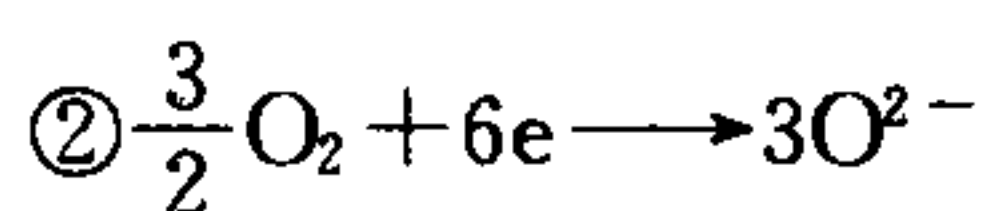
1. (8分) ①  $\text{BiN} + 3\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 + 4\text{NH}_3$



2. (12分) ①  $\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3\text{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$



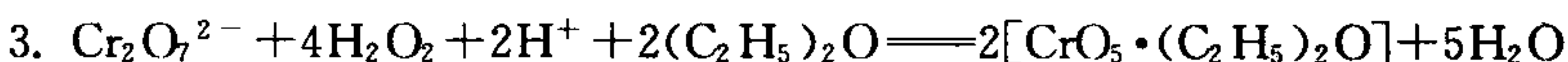
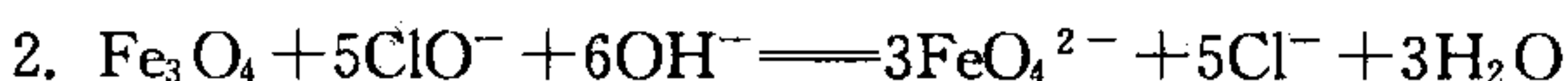
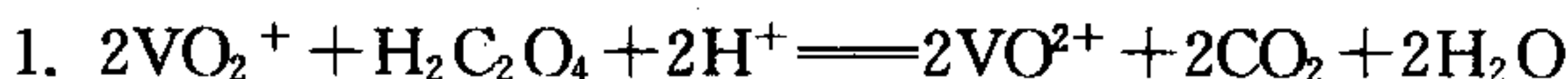
3. (8分) ①  $\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}^{2-} - 6\text{e} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



4. (4分) ①  $\text{ReO}_3$ , ② 正八面体, ③ 面心, ④ 简单立方晶系。

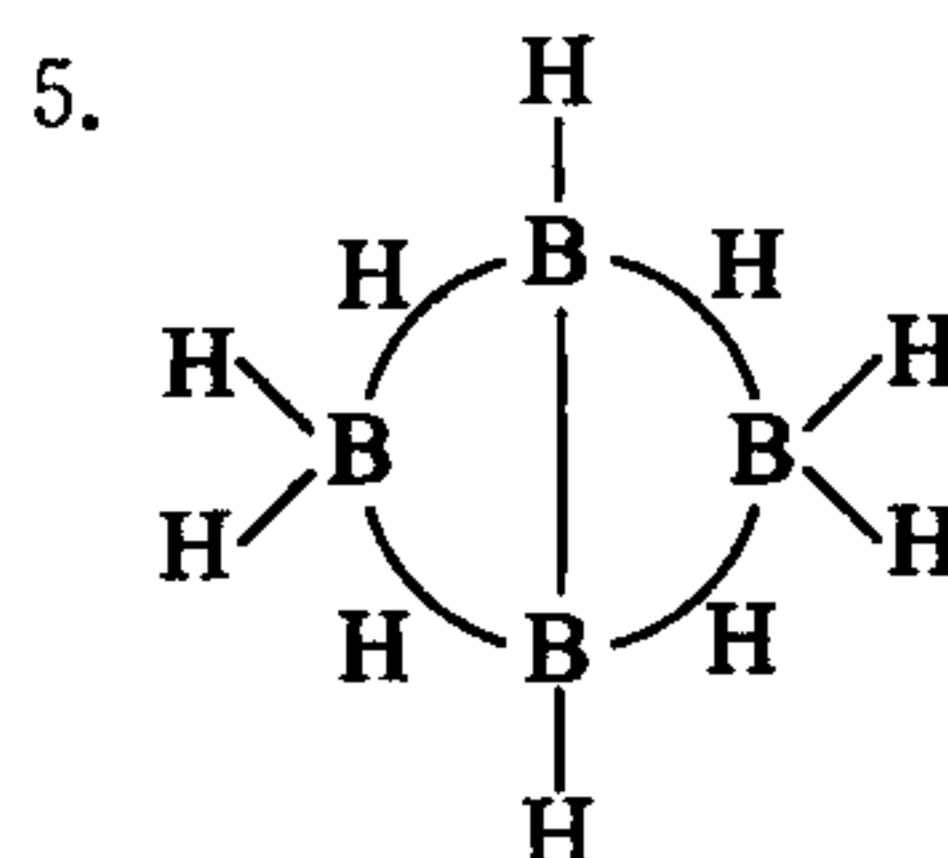
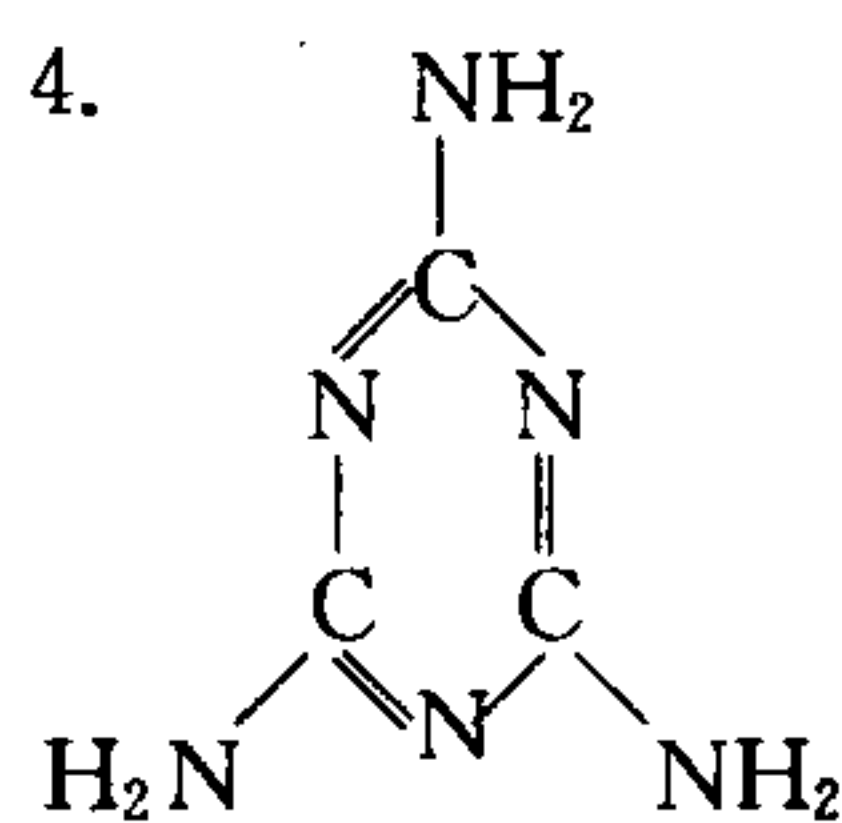
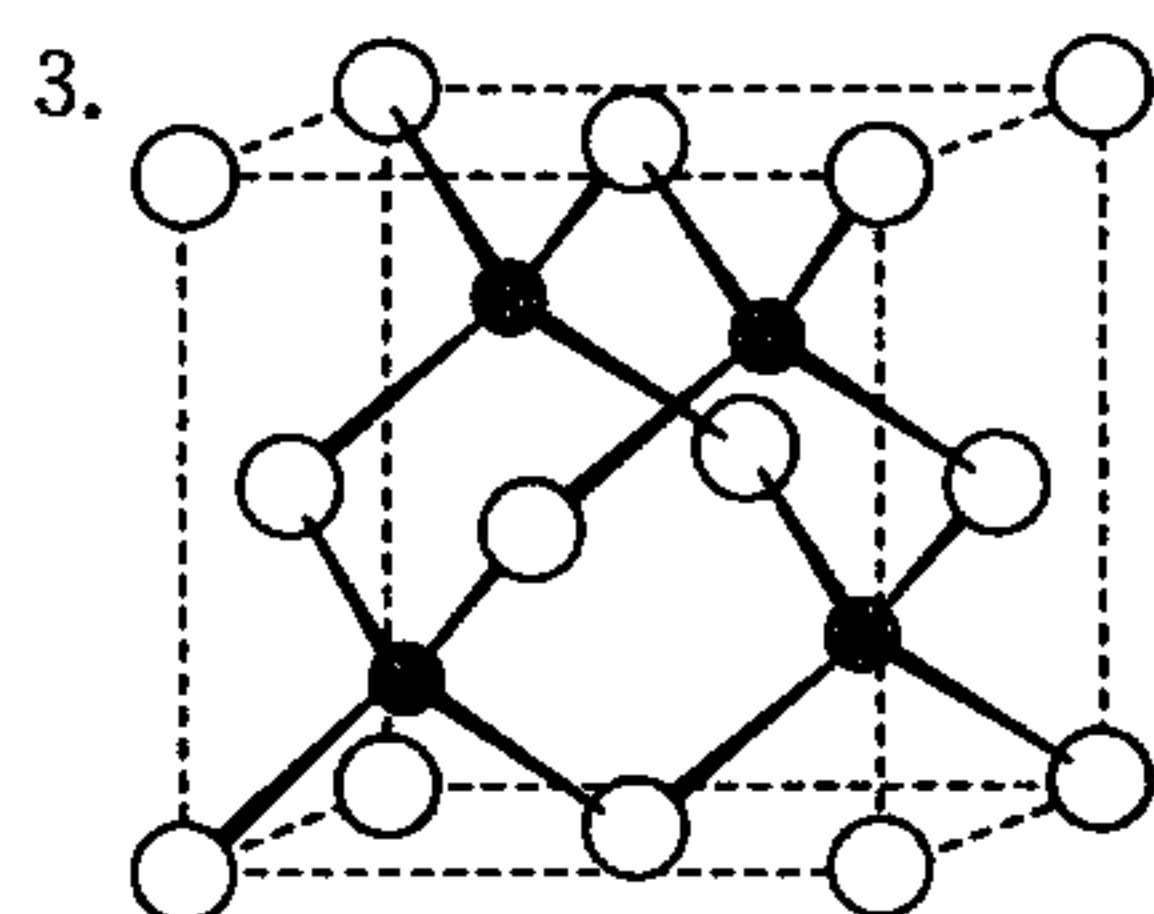
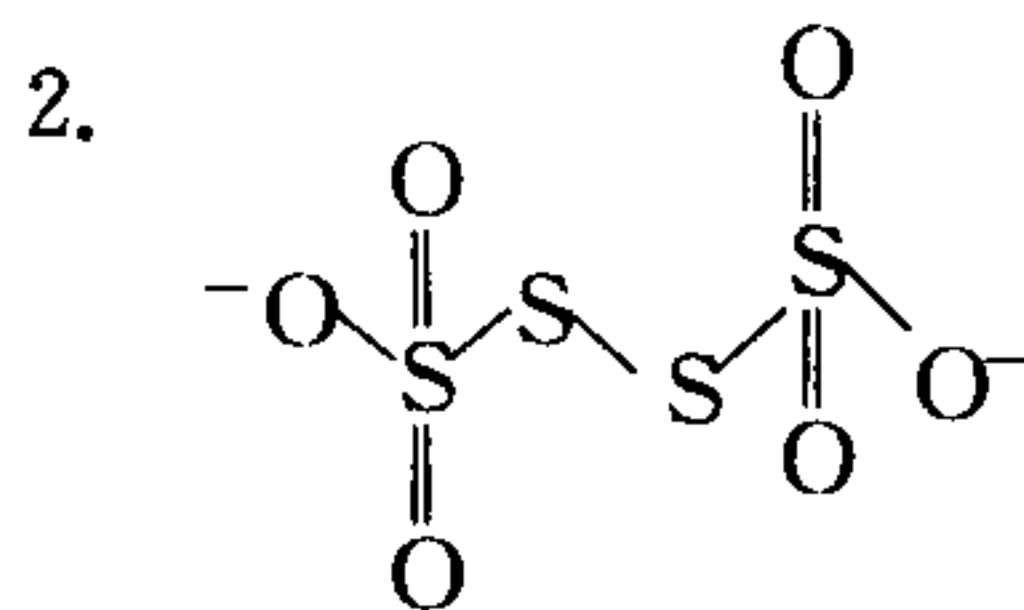
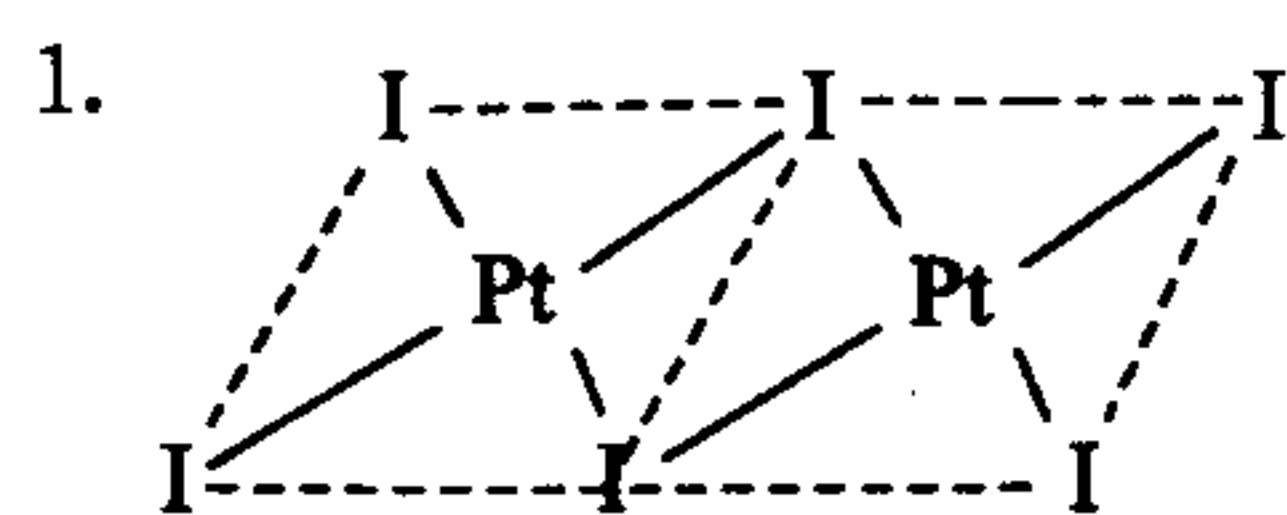
5. (8分) ①  $\text{sp}^3$ , ②  $(\text{e})^2(\text{t}_2)^3$ , ③ 正四面体, ④  $\text{sp}^3\text{d}^2$ , ⑤  $(\text{t}_{2g})^3(\text{e}_g)^2$ , ⑥ 正八面体, ⑦  $\sqrt{35}$ , ⑧ 键连。

三、(共 10 分, 每小题 2 分, 主要产物写对给 1 分, 配平 1 分)





四、(共 10 分, 每小题 2 分)

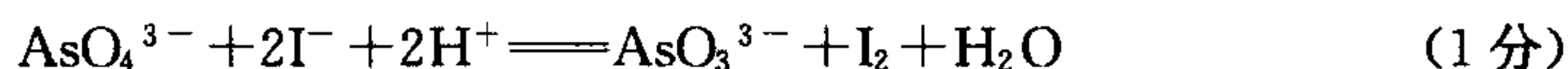


五、(共 20 分, 每小题 10 分)

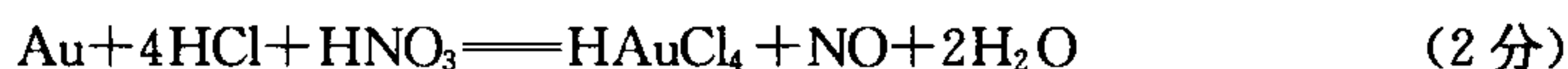
1. (10 分)

(1) 由于  $\varphi_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}$  随 pH 降低电极电位升高,  $AsO_4^{3-}$  的氧化性加强, 可以更好地氧化  $I^-$

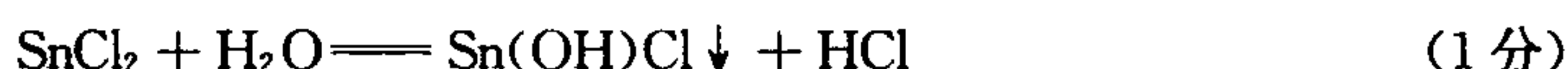
(2 分)



(2) 加入  $HCl(aq)$ , pH 降低,  $\varphi_{NO_3^-/NO}$  升高,  $HNO_3$  氧化性增强 (1 分), 另外  $Au^{3+}$  与  $Cl^-$  配位, 生成  $AuCl_4^-$ ,  $\therefore \varphi_{Au^{3+}/Au}$  电位降低,  $Au$  还原性增强 (1 分), 有利实现下面的反应:

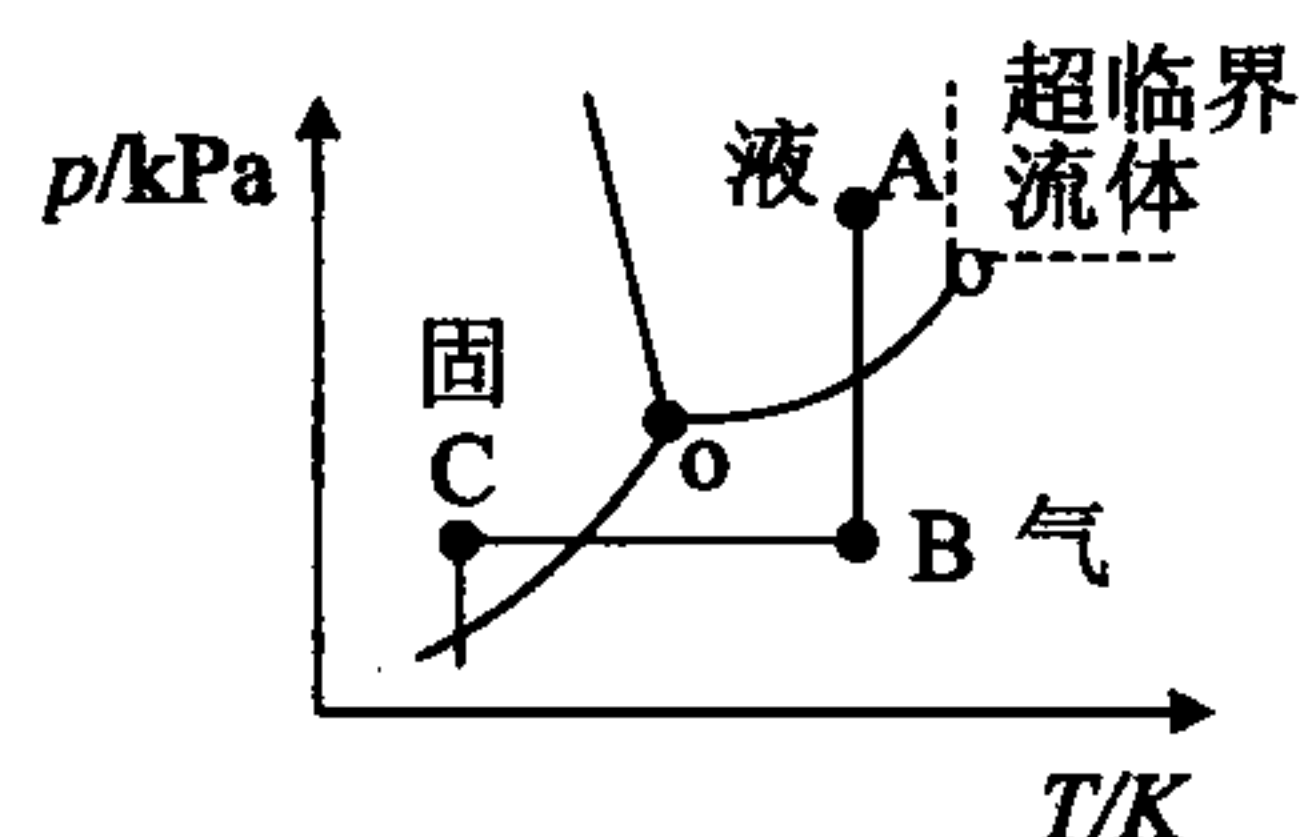


(3) 加入  $HCl(aq)$ , 可以与  $SnCl_2$  配位、防止  $SnCl_2$  水解 (1 分)

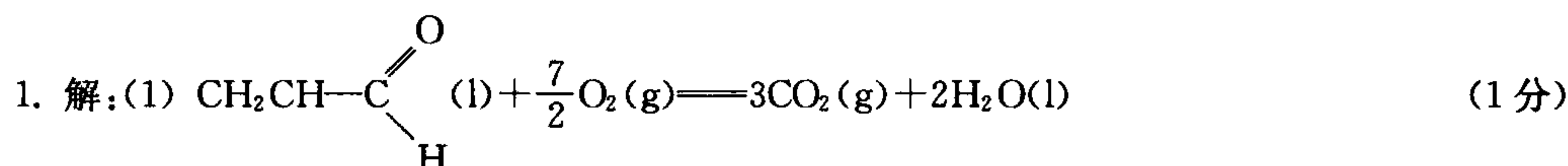


2. (10 分) 把待干燥物质放在干燥器中, 接上真空泵, 打开真空泵, 干燥器内压力降低, 液体(A)就会迅速气化(B), 此过程要吸热, 降温而固化(C), 继续抽气降压, 再汽化, 这样就可以干燥物体。 (3 分)

这种干燥方法适合受热易分解的物质。 (2 分)



六、计算题(共 30 分, 每题 10 分)

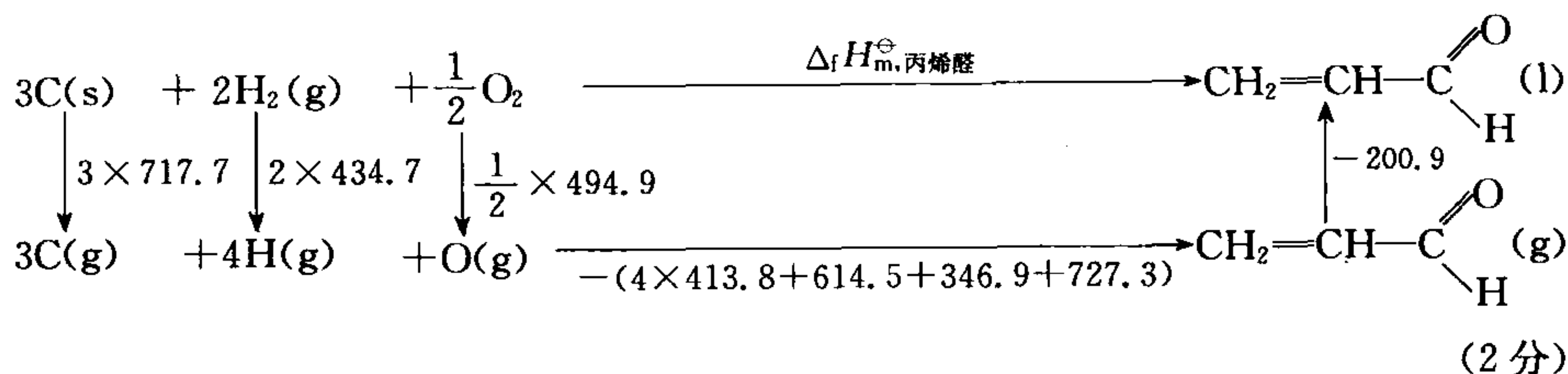


$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus_{\text{丙烯醛}} = 3\Delta_f H_{CO_2(g)}^\ominus + 2\Delta_f H_{H_2O(l)}^\ominus - \Delta_f H_{\text{丙烯醛}}^\ominus \quad (1 \text{ 分})$$

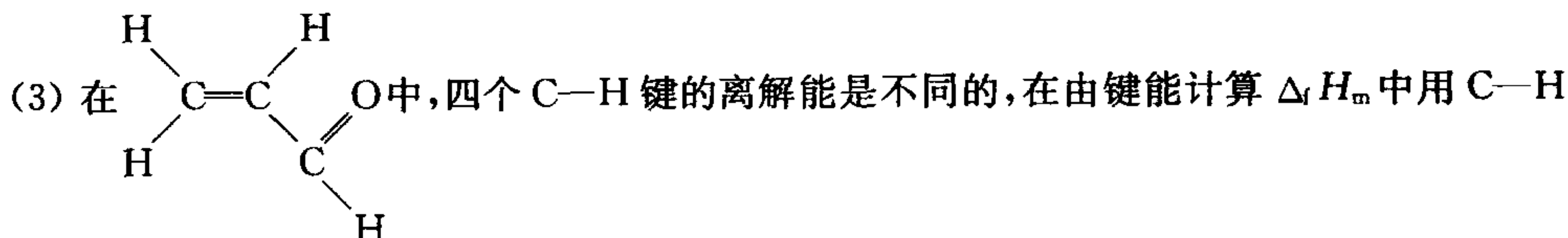
$$\therefore -\Delta_f H_{\text{丙烯醛}}^\ominus = -1628.5 - 3 \times (-393) - 2 \times (-286) = 122.5 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\therefore \Delta_f H_m^\ominus = -122.5 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (2 \text{分})$$

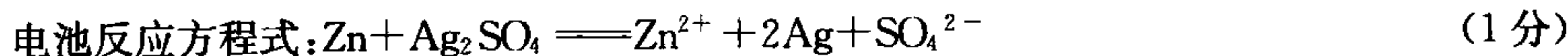
(2)



$$\therefore \Delta_f H_m^\ominus = 3 \times 717.7 + 2 \times 434.7 + \frac{1}{2} \times 494.9 - (4 \times 413.8 + 614.5 + 346.9 + 727.3) - 200.9 = -274.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2 \text{分})$$



的平均键能代替离解能会造成很大误差, 所以两种方法计算结果会不同。 (2分)



(2)  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}]$  (1分)  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\therefore \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 0.0592$$

$$-\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \epsilon - \varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}} = 1.535 - \varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}}$$

$$\varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg[\text{Ag}^+] \quad \because [\text{SO}_4^{2-}] = 0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{SO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{9.58 \times 10^{-6}}{0.0100}} = 0.0310 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore \varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}} = 0.799 + \frac{0.0592}{1} \lg 0.0310 = 0.799 - 0.089 = +0.71 \text{ (V)}$$

$$\therefore -\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1.535 - 0.71 = 0.825 \quad \therefore \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.825 \text{ (V)}$$

$$\therefore \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.825 + 0.0592 = -0.766 \text{ (V)} \quad (2 \text{分})$$

(3)  $\varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}}^\ominus = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg [\text{Ag}^+]$  (1分)

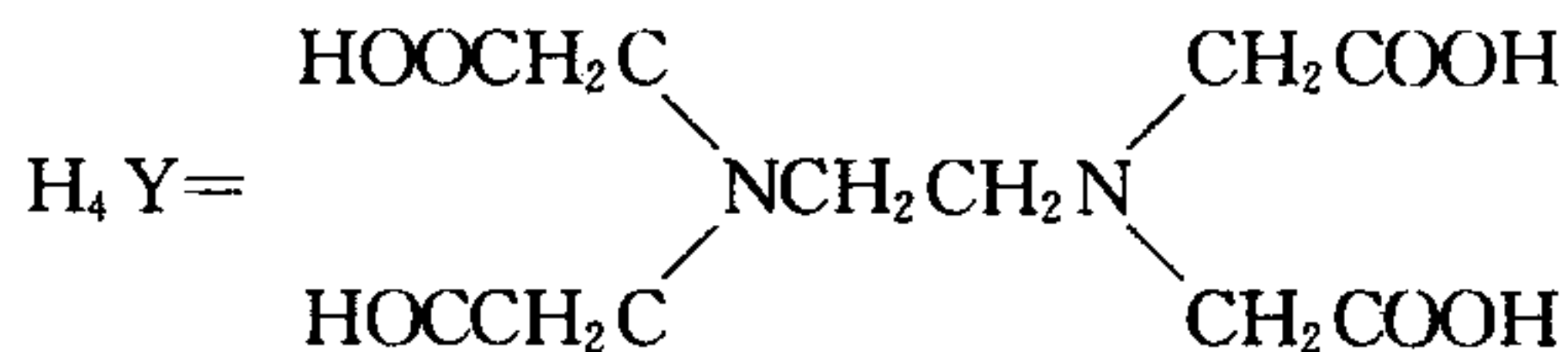
$$\therefore [\text{SO}_4^{2-}] = 1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (对于 } \varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}}^\ominus \text{ 而言)}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{SO}_4}} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore \varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}}^\ominus = 0.799 + \frac{0.0592}{1} \lg \sqrt{K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{SO}_4}}$$

$$=0.799 + \frac{0.0592}{2} \lg(9.58 \times 10^{-6}) = +0.65(\text{V}) \quad (1 \text{分})$$

3. (10分)解:据题意 $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{H}_4\text{Y}]_0$



根据电荷守恒得:

$$[\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_3\text{Y}^-]_{\text{eq}} + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_{\text{eq}} + 3[\text{HY}^{3-}]_{\text{eq}} + 4[\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}} = [\text{H}_4\text{Y}]_0 \quad \textcircled{1} \quad (2 \text{分})$$

根据物料守恒得:

$$[\text{H}_4\text{Y}]_0 = [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{eq}} + [\text{H}_3\text{Y}^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HY}^{3-}]_{\text{eq}} + [\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}} \quad \textcircled{2} \quad (2 \text{分})$$

$\because K_{a3} = 10^{-6.30}, K_{a4} = 10^{-10.60}$  都是非常小的数,所以第三、四级电离程度很小,可以忽略 $[\text{HY}^{3-}], [\text{Y}^{4-}]$ ,又 $\because$ 是酸性溶液, $\therefore [\text{OH}^-] \ll 1$ ,也可以舍去。

$$\text{因此} \textcircled{1} \text{式得} [\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{Y}^-]_{\text{eq}} + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{H}_4\text{Y}]_0 \quad \textcircled{3} \quad (1 \text{分})$$

$$\textcircled{2} \text{式得} [\text{H}_4\text{Y}]_0 = [\text{H}_4\text{Y}]_{\text{eq}} + [\text{H}_3\text{Y}^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_{\text{eq}} \quad \textcircled{4} \quad (1 \text{分})$$

比较 $\textcircled{3}$ 、 $\textcircled{4}$ 得  $[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_{\text{eq}}$

$$\text{由 } K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{Y}^-]_{\text{eq}}}{[\text{H}_4\text{Y}]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{Y}^-]_{\text{eq}}} = [\text{H}^+]_{\text{eq}}^2 \quad (2 \text{分})$$

$$\therefore [\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{H}_4\text{Y}]_0 = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \sqrt{10^{-1.70} \times 10^{-2.60}} = 7.08 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (2 \text{分})$$



**附录 9 中国科学院—中国科学技术大学  
2011 年招收攻读硕士学位研究生入学考试  
无机化学试题及参考答案**

**一、选择题**(每小题 2 分,共 40 分,只有一个最佳或正确的答案)

1. 催化剂 ( )  
(A) 改变反应物和生成物之间的能量差 (B) 使化学平衡向生成物方向移动  
(C) 减少化学反应活化能 (D) 增加化学反应中释放的热能
2. 相同温度的  $10.0 \text{ cm}^3$  盐酸( $c=0.50 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )和  $10.0 \text{ cm}^3$  的氢氧化钠溶液( $c=0.50 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )在量热计中混合,温度升高了  $\Delta T$ ,若仅用  $5.0 \text{ cm}^3$  浓度相同的 NaOH 溶液代替  $10 \text{ cm}^3$  的 NaOH 溶液,试估算此情况下温度的增量为(假设热量的损失忽略不计,两种溶液的热容量相同) ( )  
(A)  $\Delta T$  (B)  $\frac{1}{2}\Delta T$  (C)  $\frac{2}{3}\Delta T$  (D)  $\frac{3}{4}\Delta T$
3. 下列配体中,能形成键连异构体的是  
(A) en (B)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (C)  $\text{N}_3^-$  (D)  $\text{OCN}^-$
4. 下面叙述中错误的是 ( )  
(A) 所有稀有气体的共价化合物一定是富电子化合物  
(B) 共价键都有方向性  
(C) 硫酸钡是强电解质  
(D) 氟化铯离子晶体也存在共价性
5. 按照晶体场理论,3d 原子轨道在平面四方场中分裂成的能级数为 ( )  
(A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
6. 某氢氧化物  $\text{M}(\text{OH})_3(\text{s})$  的  $K_{\text{sp}}=2.7\times 10^{-39}$ ,则其在纯水中的溶解度为 ( )  
(A)  $1\times 10^{-10}$  (B)  $2.28\times 10^{-10}$  (C)  $2.7\times 10^{-18}$  (D)  $5.2\times 10^{-20}$
7. 下列物种中,可以发生双聚反应的是 ( )  
(A)  $\text{ClO}_2$  (B)  $\text{NO}_2$  (C)  $\text{NOCl}$  (D)  $\text{N}_2\text{H}_4$
8. 纯  $\text{IF}_5(\text{l})$  是电的良好导体,其体系中阳离子的几何构型为 ( )  
(A) 三角双锥 (B) 四方锥 (C) 变形四面体 (D) 正八面体
9. 对于最外层电子构型为  $3s^2 3p^4$  的元素而言,其形成最大的共价键数目为 ( )

- (A) 3                      (B) 4                      (C) 5                      (D) 6
10. 下列阳离子中,作为四苯基硼酸根阴离子的最好的沉淀剂是 ( )  
 (A)  $Mg^{2+}$               (B)  $ph_4P^+$               (C)  $NH_4^+$               (D)  $Cs^+$
11. 下列物种中,金属中心体一定是手性的是 ( )  
 (A)  $[Fe(en)_3]^{2+}$                                       (B)  $[Co(en)_2BrCl]^+$   
 (C)  $[Co(en)(H_2O)Cl_3]$                                       (D)  $[Pt(NH_3)(H_2O)(NO_2)Cl]$
12. 按照酸碱质子论,下列物种① $N_2H_4$ ,② $N_2H_6^{2+}$ ,③ $NH_3$ ,④ $NH_4^+$ ,⑤ $N_2H_5^+$ 中有可能为两性物质的数目有 ( )  
 (A) 1                      (B) 2                      (C) 3                      (D) 4
13. 下列物种中,金属 Fe 的平均氧化数为-1 的是(NO 以直线型与 Fe 连接) ( )  
 (A)  $Fe(CO)_5$                                       (B)  $Fe(NO)_2(CO)_2$   
 (C)  $[Fe_4(NO)_7S_3]^-$                                       (D)  $Fe_2(SCH_3)_2(NO)_4$
14. 下列混合酸中,属于超酸的是 ( )  
 (A) HCl 和  $HNO_3$                                       (B)  $HSO_3F$  和  $SbF_5$   
 (C)  $H_2SO_4$  和  $HNO_3$                                       (D) HF 和  $HNO_3$
15. 下面氢原子核外电子的跃迁中,释放出最大能量的跃迁为 ( )  
 (A)  $n=3 \longrightarrow n=2$                                       (B)  $n=5 \longrightarrow n=3$   
 (C)  $n=6 \longrightarrow n=5$                                       (D)  $n=3 \longrightarrow n=6$
16. 下面的元素的电子排布中,属于激发态原子的电子排布是 ( )  
 (A)  $1s^2 2s^2 2p^1$               (B)  $1s^2 2s^2 2p^2$               (C)  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$               (D)  $1s^2 2s^2 2p^5$
17. 下列分子中,偶极矩最大的分子是 ( )  
 (A)  $BF_3$                       (B)  $NH_3$                       (C)  $PH_3$                       (D)  $SO_3$
18. 下列气态原子中,第二电离能最小的是 ( )  
 (A) Be                      (B) K                      (C) Cs                      (D) Ba
19. 下面各酸中, $pK_a$ 最小的是 ( )  
 (A)  $Cl(CH_2)_2COOH$                                       (B)  $Cl_2CH_2COOH$   
 (C)  $ClCH_2COOH$                                       (D)  $CH_3COOH$
20. 在电子碰撞条件下,氢气与氦气混合生成  $HeH^+$  分子离子。下列过程中离解能最小的是 ( )  
 (A)  $HeH^+ \longrightarrow He + H^+$                                       (B)  $HeH^+ \longrightarrow He^+ + H$   
 (C)  $HeH^+ \longrightarrow He^{2+} + H^-$                                       (D) (A) 与(B)

## 二、填空题(每空 1 分,共 40 分)

- (17 分)金属铬在一定条件下,可以与 CO 反应,生成化学式为 ① 的物质(A),中心铬原子采取 ② 杂化方式,该分子呈 ③ 几何构型;(A)与过量 NO 完全反应,生成化学式为 ④ 的物质(B),(B)中仅含有三种元素,中心铬原子采取 ⑤ 杂化方式,该分子呈 ⑥ 几何构型。金属铬在氮气中与盐酸反应,生成蓝色的 ⑦ 离子溶液(C);该溶液暴露在空气中,转变成 ⑧ 色的 ⑨ 离子溶液(D);(D)中加入过量的碱,再加入溴水,得到 ⑩ 色的离子化学式为 ⑪ 的溶液(E);(E)酸化,得到 ⑫ 色的离子化学式为 ⑬ 的溶液(F)。在(F)中加入乙醚与过氧化氢,得到 ⑭ 色的化学式为 ⑮ 的化合物(G),生成(G)的反应的离子方程式为 ⑯ , (G)的结构式为 ⑰ 。
- (7 分)卤化硼  $BX_3$  ( $X=F, C, Br$ ) 的共振结构式数目为 ① 。其分子中有 ② 和 ③ 共价键,所以每种分子中所有 B—X 键的键长都 ④ 。在酸碱反应中,  $BX_3$  可以作为 ⑤ ,其强度顺序为 ⑥ ,这是因为 ⑦ 。
- (8 分)配合物  $[Co(NH_3)_4(CO_3)]Cl$  命名为 ① ,中心体钴的氧化数为 ② ,配位数为 ③ ,内界的几何构型为 ④ ,在晶体场理论中,中心体的电子构型为 ⑤ ,晶体场稳定化能为 ⑥ (不考虑电子成对能)。该化合物在低温下存在,在室温下加入盐酸,生成化学式为 ⑦ 的配合物,该配合物内界的立体异构体数目为 ⑧ 。
- (8 分)金属晶体中的最紧密堆积方式有 ① 种,这种堆积方式的空间利用率为 ② ,金属原子围成 ③ 空隙,它们之间的比例关系为 ④ 。在 NaCl 离子晶体中,  $Cl^-$  离子以 ⑤ 方式堆积,  $Na^+$  离子占有  $Cl^-$  离子围成的 ⑥ 空隙中,空隙占有率为 ⑦ 。  $Na^+$  离子周围最邻近的  $Na^+$  离子数目为 ⑧ 。

## 三、正确书写反应方程式(每小题 2 分,共 10 分)

- $FNO_3$  与苛性碱溶液反应。
- $S_2F_2$  与苛性碱溶液反应。
- 在苛性碱溶液中,  $MoS_2$  与高压氧气反应。
- 在苛性碱溶液中,金被氰化氧化。
- 在苛性碱溶液中,  $AgCl$  与 Se 长时间共煮反应。

## 四、正确画出下列物种的结构式(每小题 2 分,共 10 分)

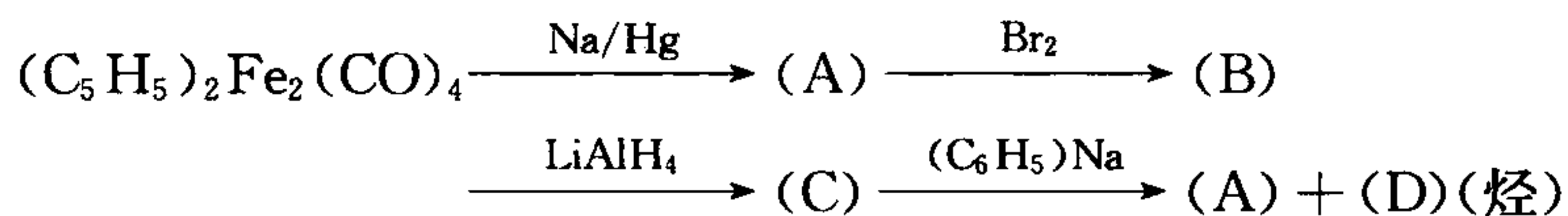
- 由  $[PtCl_3(CH_2=CH_2)]^-$  双聚成的中性分子  $[PtCl_2(CH_2=CH_2)]_2$  的结构式。
- 由  $BiCl_5^{2-}$  双聚成  $[Bi_2Cl_8]^{2-}$  的结构式。
- 由  $SbF_6^-$  双聚成  $[Sb_2F_{11}]^-$  的结构式。
- 由  $BH_3$  双聚成的  $B_2H_6$ 。

5.  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  双聚成  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  (反磁性物质)。

(注:1~5 中只要求写出后者的结构式)

### 五、回答下列问题(共 20 分)

1. (10 分)以  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  为原料,经历下面一系列化学反应:



原料化合物中  $\nu_{\text{CO}} = 1961, 1942, 1790 \text{ cm}^{-1}$ , (A) 中的  $\nu_{\text{CO}} = 1880, 1830 \text{ cm}^{-1}$ , (C) 中的  $^1\text{H-NMR}$  谱有两个相对强度为 1:5 的单峰。

(1) 试画出原料与(A)~(D) 的结构式。

(2) 试解释(A) 中的  $\nu_{\text{CO}}$  为 1880 和 1830  $\text{cm}^{-1}$  的理由。

(3) 原料化合物是顺磁性物质还是反磁性物质? 试解释之。

2. (5 分)2010 年 11 月 17 日欧洲核子研究中心的科学家们通过大型强子对撞机制造出数以千计的反氢原子,在特殊的磁场下,成功地使其中的 38 个反氢原子存在了大约 0.17 秒。

(1) 反氢原子的组成是什么?

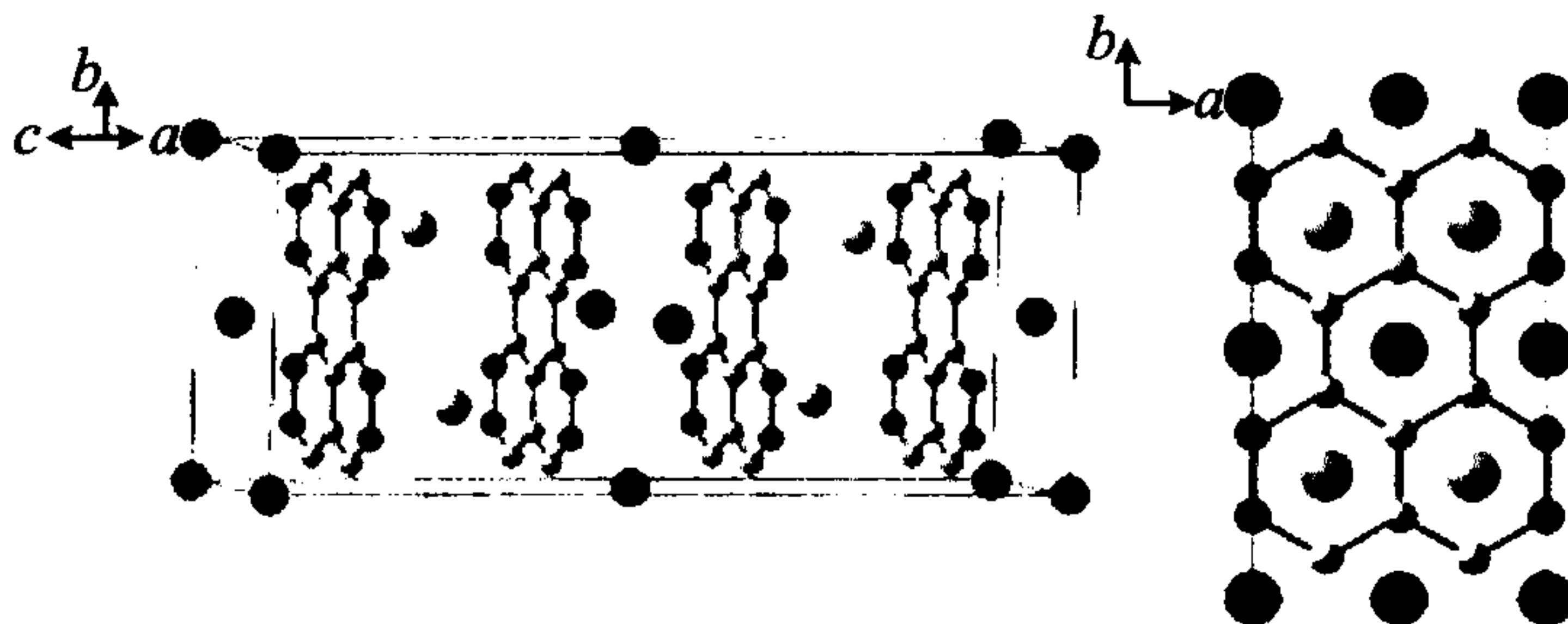
(2) 试谈谈研究反物质的意义。

3. (5 分)图示是 C/K 形成的一种插层(嵌入)化合物的晶胞立体图和垂直于石墨层方向的投影图,金属钾分布在石墨层之间,钾原子层平行于石墨层,K 分布于六边形中心,但并不是每层所有的钾都存在。

(1) 请写出此插层化合物的化学式。(写出推算过程)

(2) 同层最邻近两个 K 原子之间的距离为石墨键长  $d_{\text{C-C}}$  的多少倍?

(3) 若最近两个 K 原子之间的距离为石墨键长的  $4\sqrt{3}$  倍,请计算说明此插层化合物的化学式。





## 六、计算题(共 30 分)

在空气中银与氰化钠水溶发生反应,为了遏止易挥发、有毒的氢氰酸生成,上述溶液的 pH 应超过 10。

(1) pH=10.7 的氰化钠溶液的浓度是多少  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ?  $\text{p}K_{\text{a,HCN}}=9.31$

(2) 含有银(I)和  $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氰化钠溶液中,氰化钠是大大过量的。pH=10.7 的该溶液中存在下面的平衡:



试确定该溶液中  $c\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-} / c\text{Ag}^+$  之比。

(3) 加入氢氧化钠或高氯酸,哪一种可以增加自由的,非配位的银离子浓度? 试说明你选择的理由。

(4) 向(2)中加入酸/碱,增加  $\text{Ag}^+$  离子浓度 10 倍,试计算新溶液中  $\text{CN}^-$  离子的浓度。假设加入酸/碱对溶液体积的增加可忽略。

(5) 粗银可以用氰化氧化法使银进入溶液,然后用锌粉还原,制备纯金属银。设配制的  $\text{NaCN}(\text{aq})$  浓度为  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,生成的  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  配离子浓度为  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,空气中  $\text{O}_2$  的体积分数为 0.210,计算 298 K 时氰化氧化法溶银反应的自由能变。

已知:  $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1.229 \text{ V}$ ,

$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.7996 \text{ V}$ ,

$\beta_2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1.30 \times 10^{21}$ ,

$K_{\text{a,HCN}} = 4.93 \times 10^{-10}$

注:第(2)、(5)题按各自给出的数据计算

## 参 考 答 案

一、选择题(每小题 2 分,共 40 分,只有一个最佳或正确的答案)

1. (C) 2. (C) 3. (D) 4. (B) 5. (C) 6. (C) 7. (B) 8. (C) 9. (D)  
10. (B) 11. (A) 12. (C) 13. (D) 14. (B) 15. (A) 16. (C) 17. (B) 18. (D)  
19. (B) 20. (A)

二、填空题(每空 1 分,共 40 分)

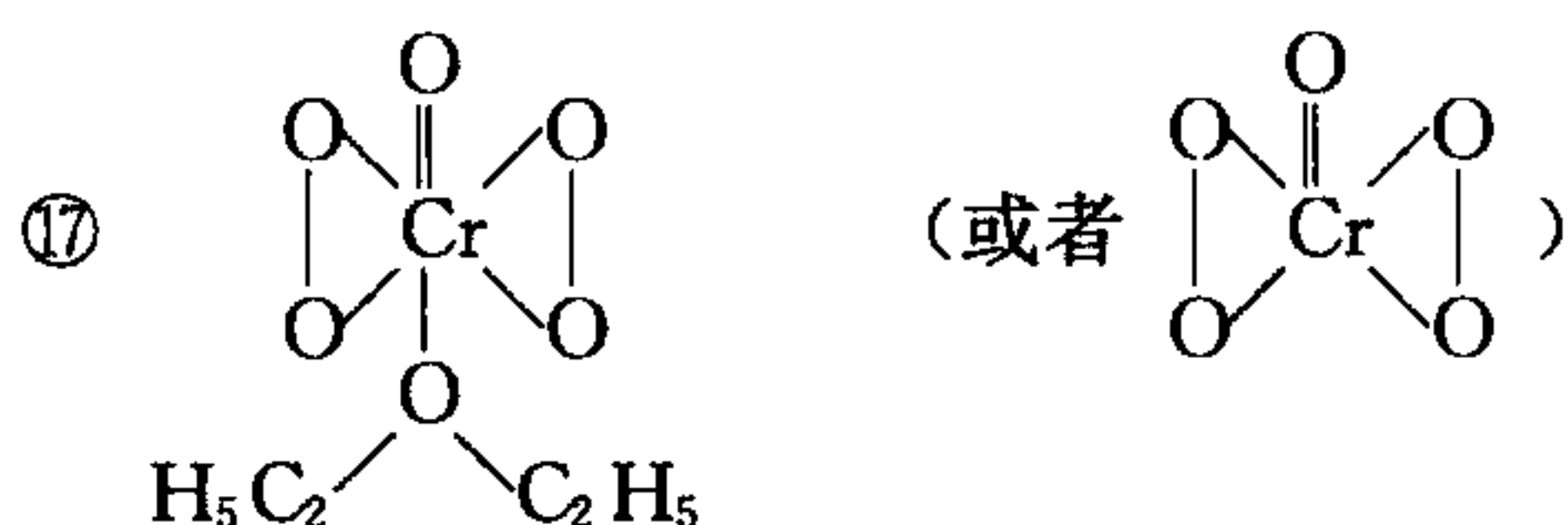
1. (17 分)① $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ② $d^2 sp^3$  ③正八面体 ④ $\text{Cr}(\text{NO})_4$  ⑤ $sp^3$  ⑥正四面体 ⑦ $\text{Cr}^{2+}$

⑧绿 ⑨ $\text{Cr}^{3+}$  ⑩黄 ⑪ $\text{CrO}_4^{2-}$  ⑫橙红 ⑬ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ⑭蓝

⑮ $\text{CrO}_5$  [或  $\text{CrO}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ]

⑯ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{CrO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$

或者  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} = 2[\text{CrO}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}] + 5\text{H}_2\text{O}$



2. (7分) ①4 ② $\sigma$ 键 ③ $\Pi_4^6$  ④相等 ⑤路易斯酸 ⑥ $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$

⑦ $\Pi_4^6$  稳定性的顺序为  $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$ 。

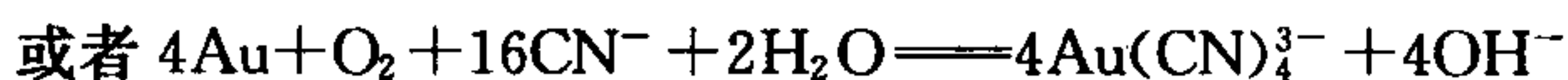
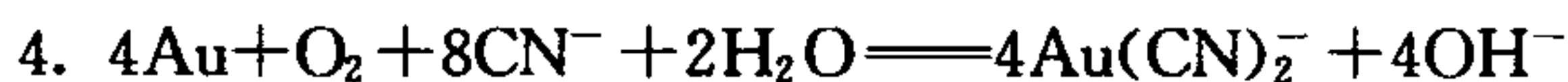
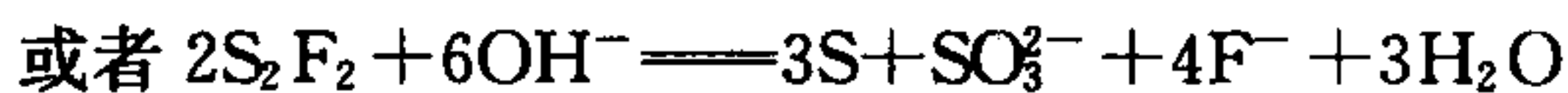
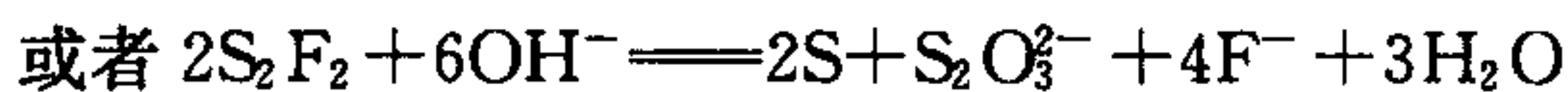
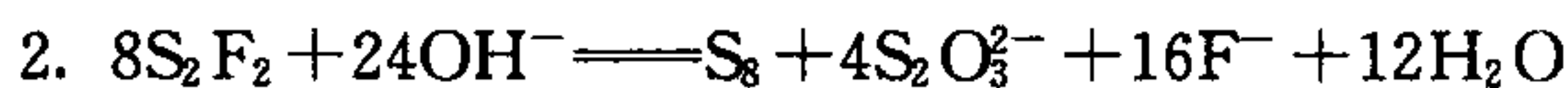
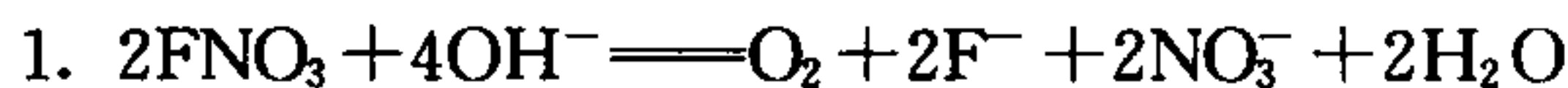
3. (8分) ①氯化碳酸根·四氨合钴(III) ②+3 ③6 ④八面体 ⑤ $(t_{2g})^6(e_g)^0$

⑥ $-24D_q$  ⑦ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  ⑧2(0)。

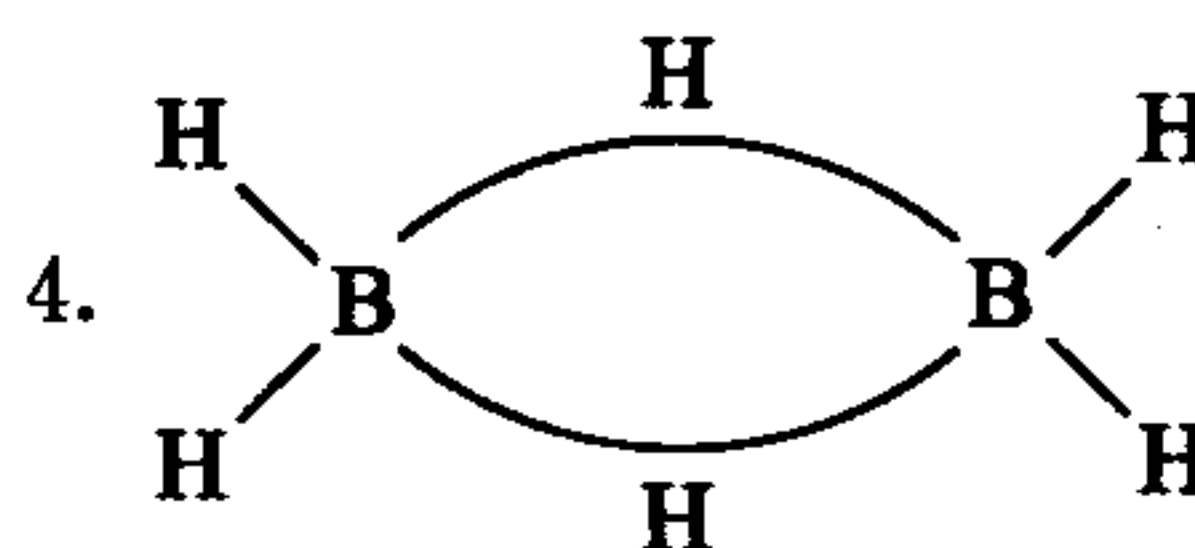
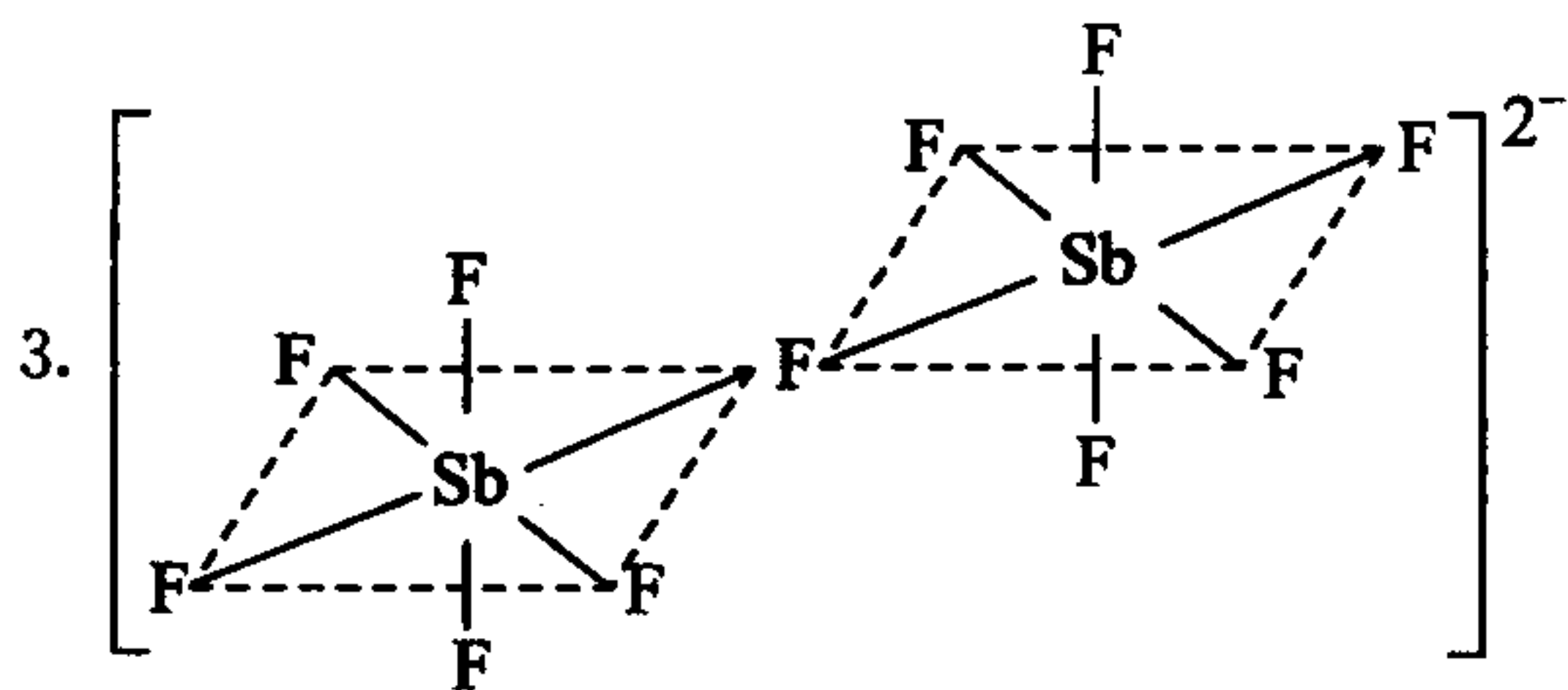
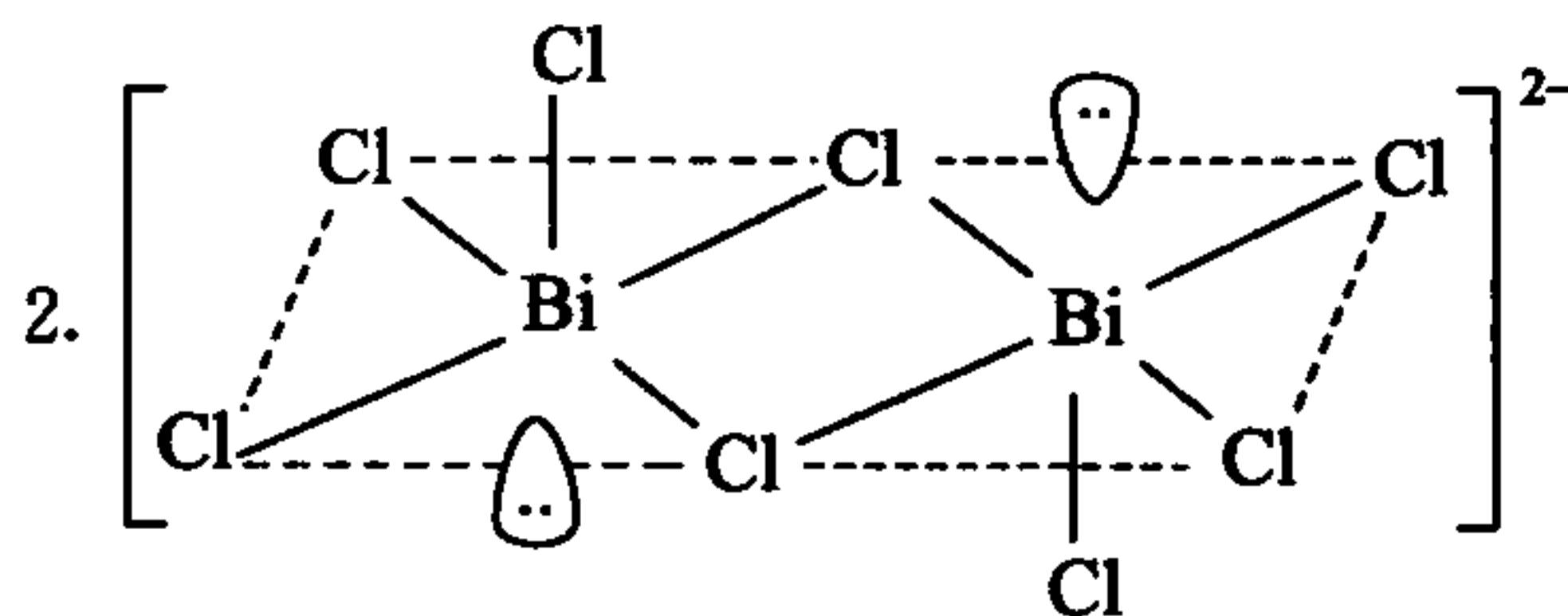
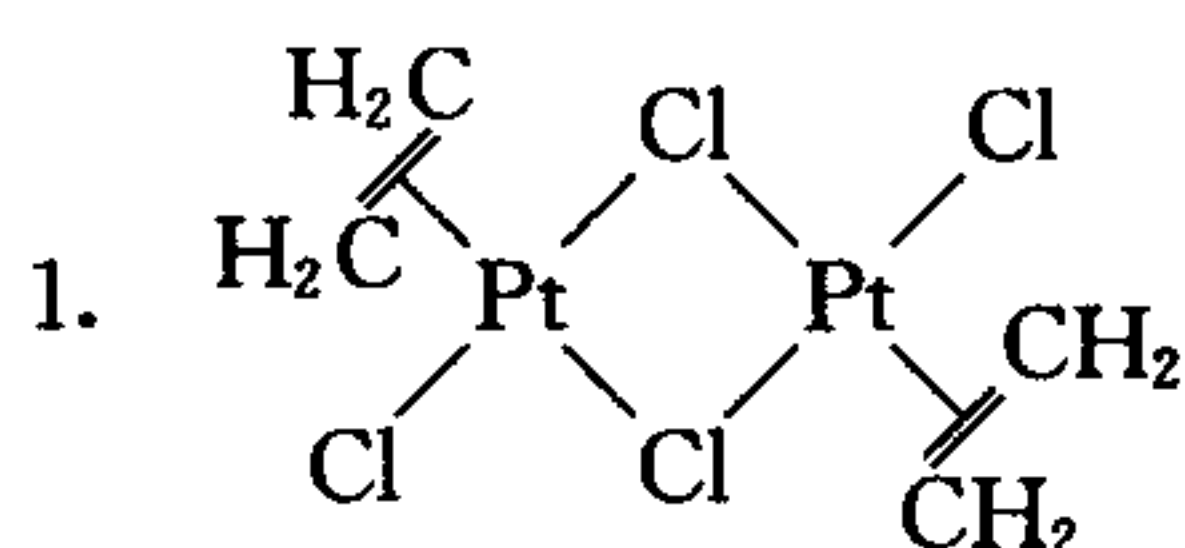
4. (8分) ①2种 ②74.05% ③正四面体和正八面体空隙 ④金属原子数：正四面体空隙：正八面体空隙=1：2：1 ⑤ccp(或 ABCABCABC...) ⑥正八面体 ⑦100%

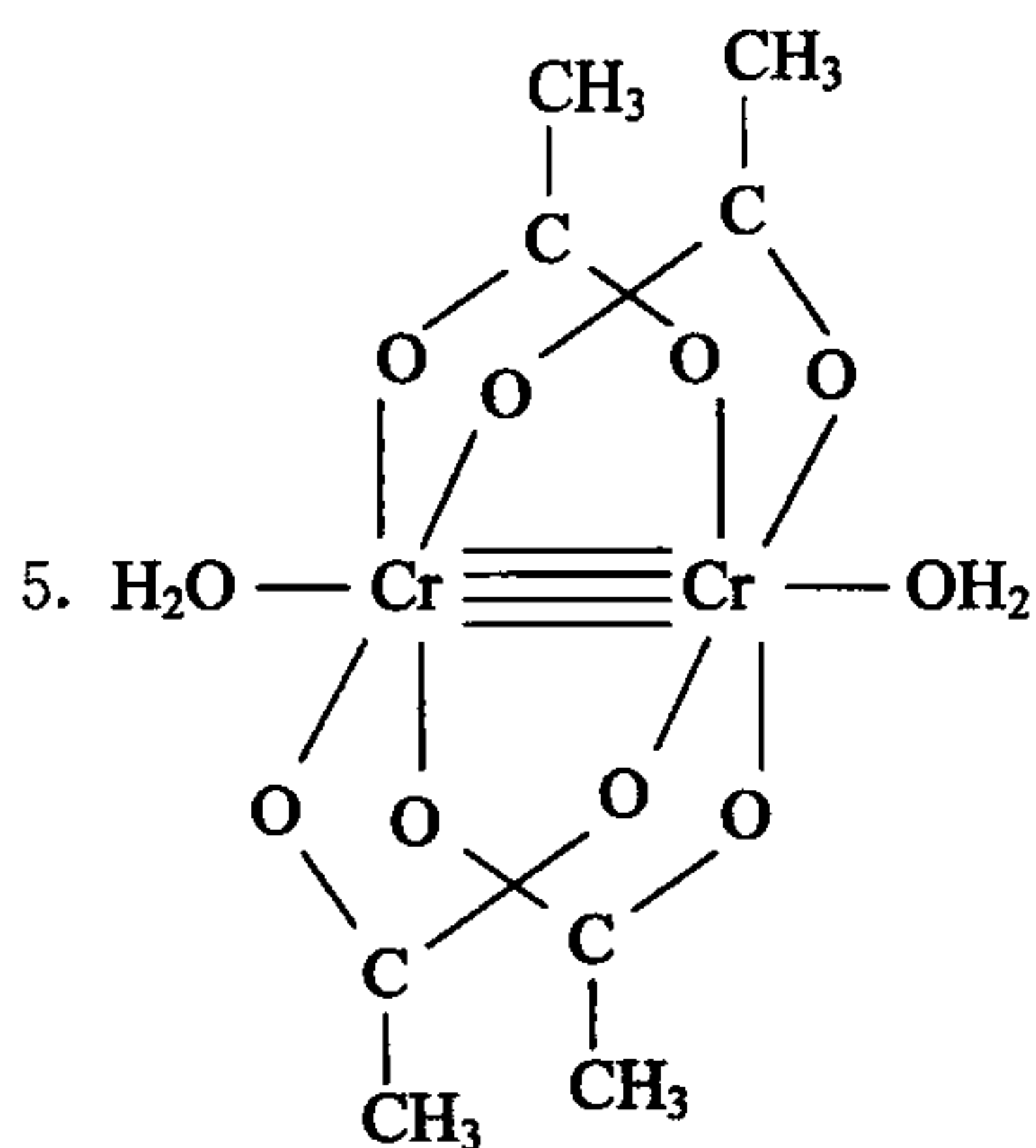
⑧12。

三、(每小题2分,共10分)



四、(每小题2分,共10分)

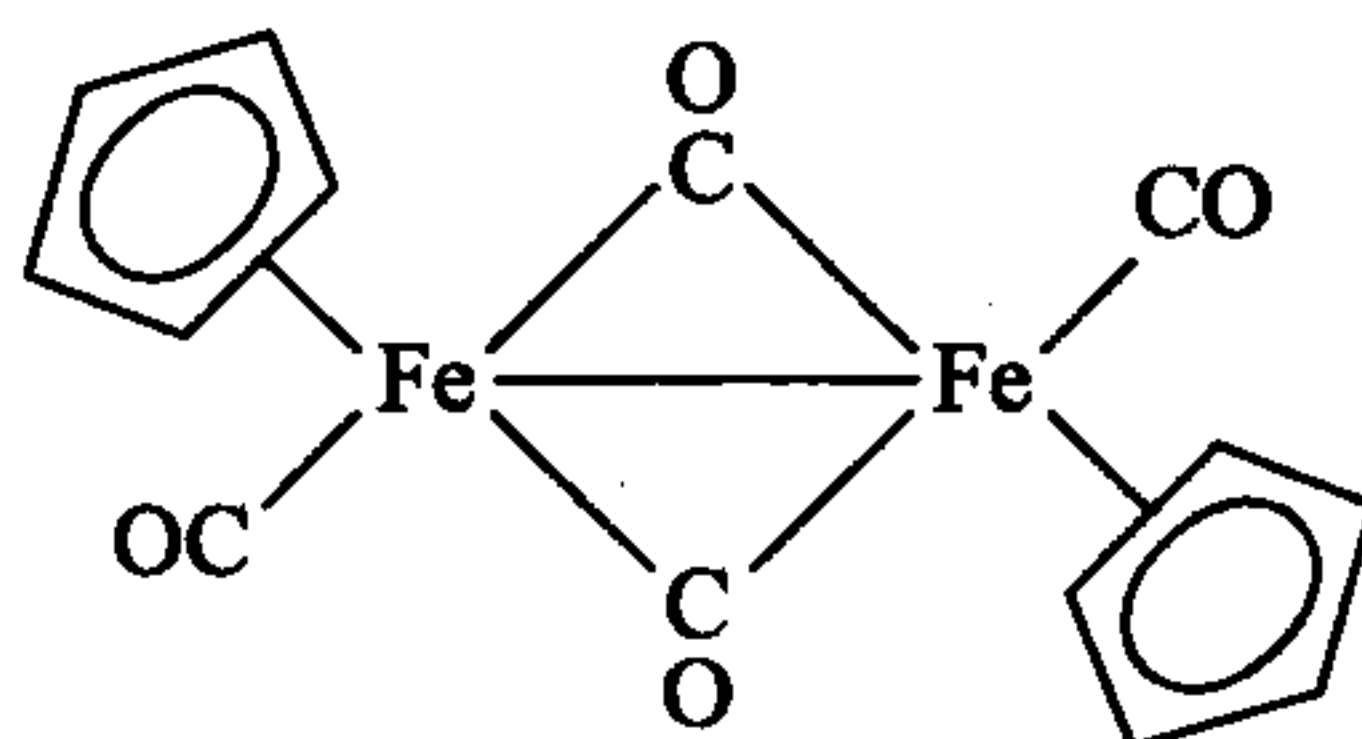




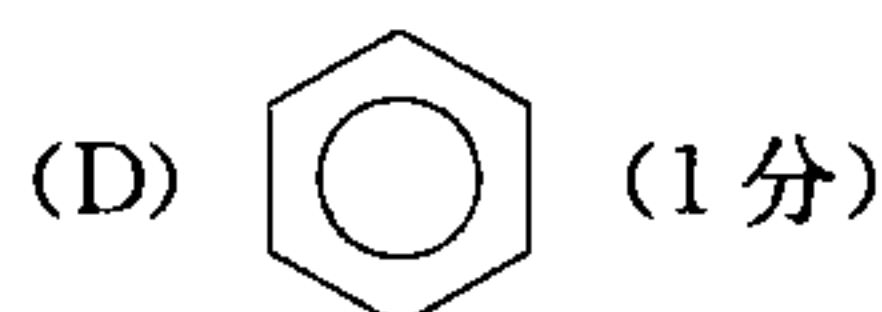
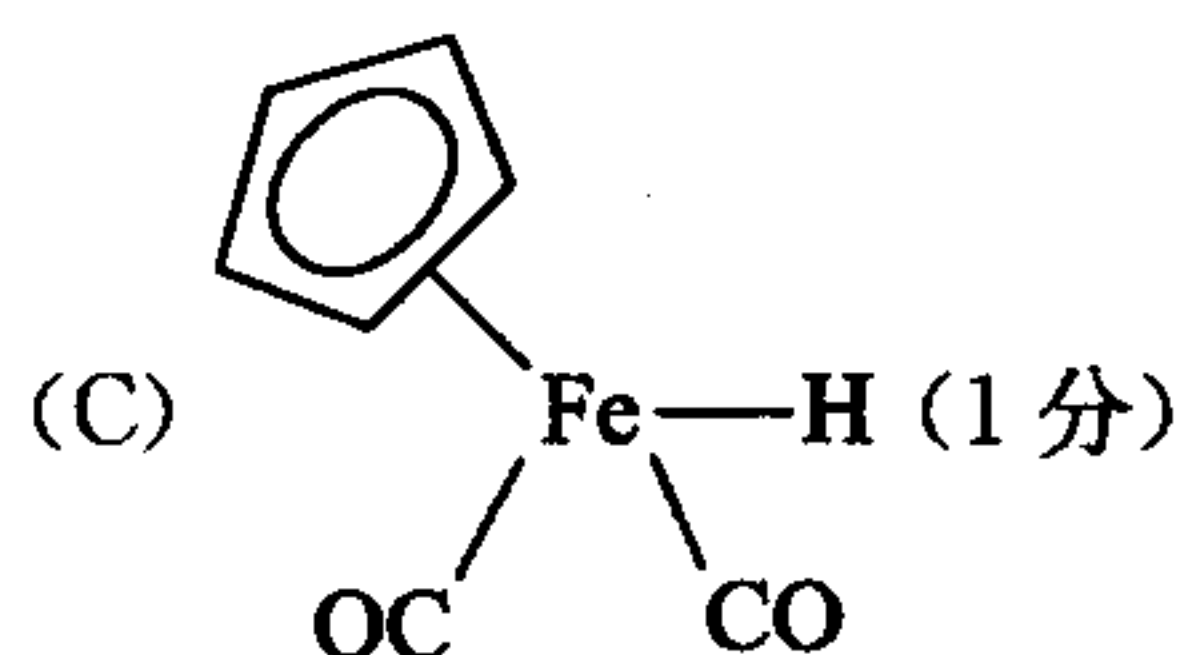
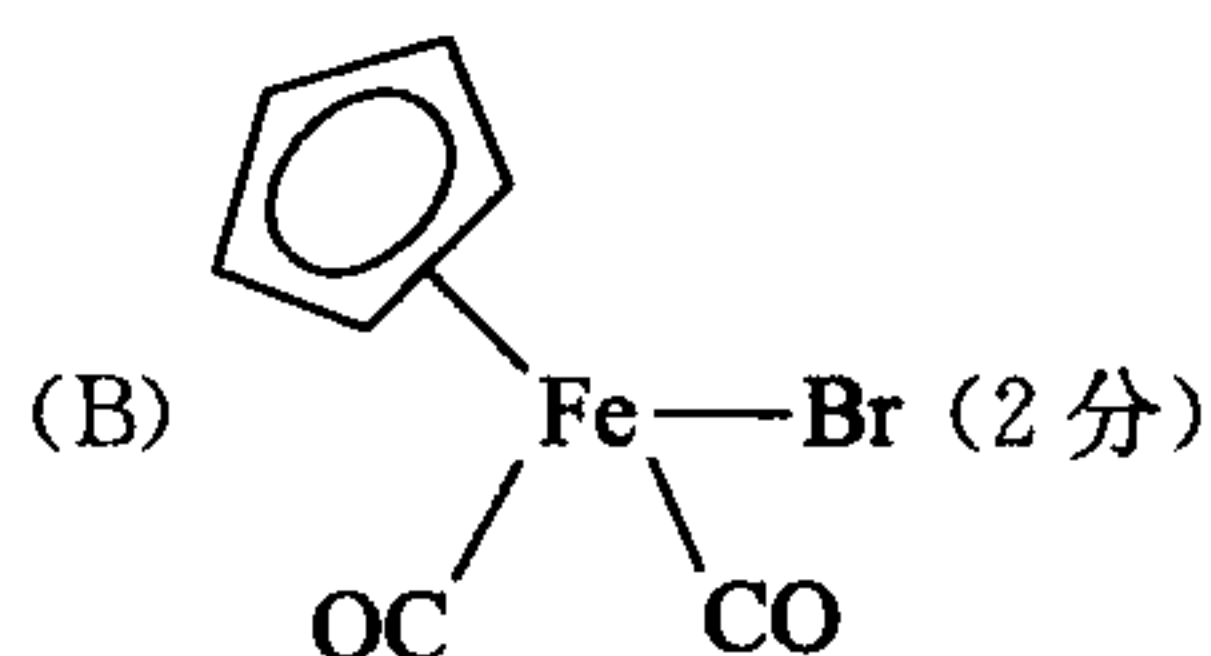
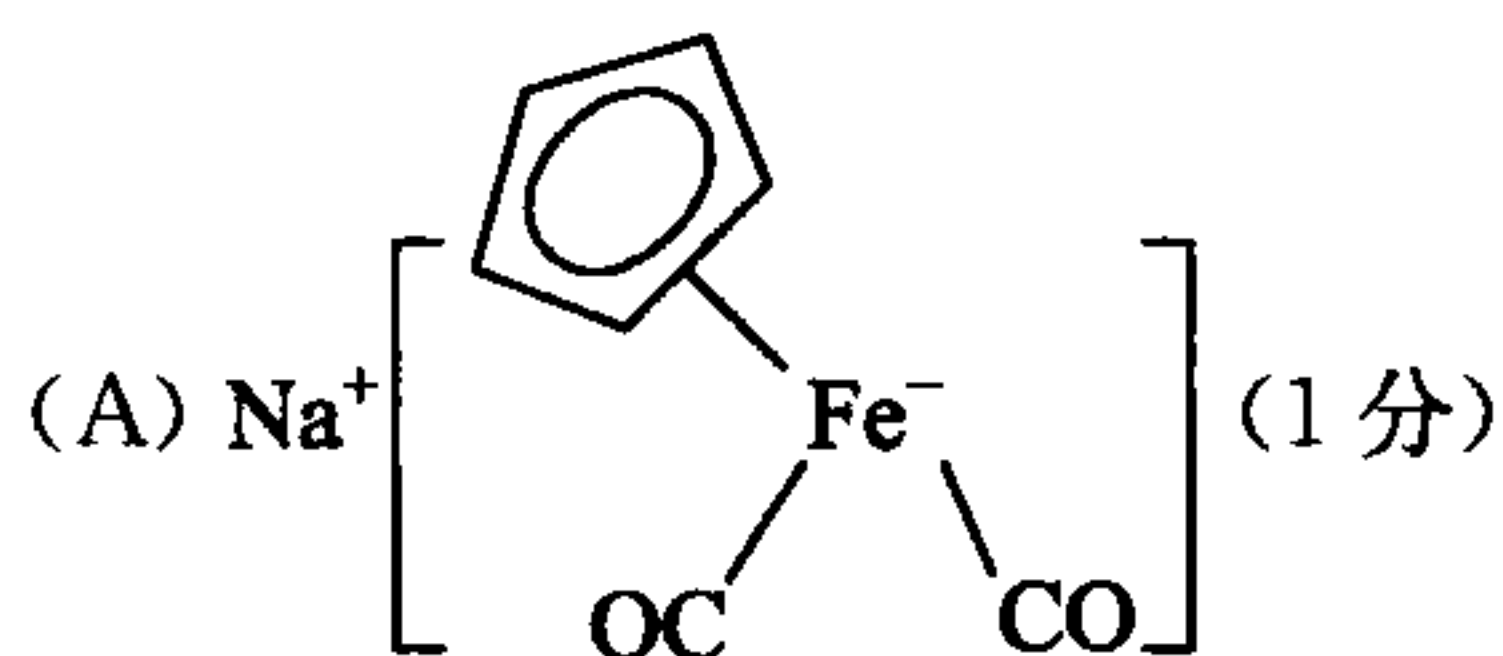
五、回答下列问题(共 20 分)

1. (10 分)

(1)



(1 分)



(2) 在  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cp} \\ | \\ \text{Fe}^- \\ | \quad | \\ \text{OC} \quad \text{CO} \end{array} \right]$  中, 两个端基 CO 的  $\nu_{\text{CO}}$  理应在  $2100$  和  $1900 \text{ cm}^{-1}$  之间(如原料中的端基 CO), 但在(A) 的阴离子基团中相当于铁原子上带负电荷, 导致铁原子和 CO 之间的反馈  $\pi$  键增强, CO 的键级变小, 键长变长, 所以这两个端基 CO 的  $\nu_{\text{CO}}$  小于  $1900 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2 分)

(3) 应为反磁性物质(1 分), 因为每个铁原子的价电子构型为 18 电子构型, 不存在单电子。

(2 分)

2. (5分)(1)带负电荷的质子和正电子组成。 (1分)

(2) a. 研究反物质,可以探索宇宙的起源。反物质就像是“宇宙的镜子”。按照现行理论,宇宙大爆炸之初,产生了等量的正物质和反物质\*,而实现是我们的世界由正物质组成,反物质似乎消失了。科学家要把反物质找回来。\*

b. 反物质可以作为高能燃料。当1g物质与1g反物质相撞而湮灭时,能放出巨大的能量,以 Einstein 的  $E=mc^2$  来计算所释放的能量是核裂变能的1000倍,所以仅几十毫克的反物质就可以把人类送上火星。

c. 反物质可以作基础研究。科学家能从正、反物质的对比,测试粒子物理学“标准模型”中最核心的基本对称理论。

(a、b、c中答出任意一点2分,答出任意2点4分,答案合理都有分。)

3. (5分)(1)  $KC_8$  (1分)

$$K \text{ 原子数} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8 \text{ 个}$$

$$C \text{ 原子数} = 4 \times (8 \times \frac{1}{2} + 12) = 4 \times 16 = 64 \text{ 个}$$

$$K : C = 8 : 64 = 1 : 8 \quad (1 \text{ 分})$$

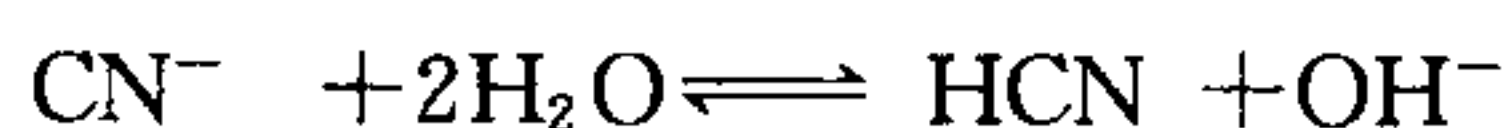
(2)  $4 \times \frac{\sqrt{3}}{2} d_{c-c} = 2\sqrt{3} d_{c-c} \quad (1 \text{ 分})$

(3)  $KC_{32}$  (1分)

$$\frac{d_{K^+-K^+}}{d'_{K^+-K^+}} = \frac{2\sqrt{3}}{4\sqrt{3}} = \frac{1}{2} \quad \therefore \text{面积扩大了4倍} \quad \therefore \text{从 } KC_8 \xrightarrow{8 \times 4} KC_{32} \quad (1 \text{ 分})$$

## 六、计算题(共30分)

(1) (6分)



$$[CN^-]_0 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0$$

$$\text{平衡时: } [CN^-] \qquad \qquad \qquad [HCN] \quad K_w/10^{-10.7} = 10^{-3.3} \quad (1 \text{ 分})$$

$CN^-$  共轭碱的  $\bar{K}_b$  为

$$\bar{K}_b = K_w/K_a = \frac{10^{-14}}{10^{-9.31}} = 10^{-4.69} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\bar{K}_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$$\therefore [HCN] \approx [OH^-] = 10^{-3.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad \therefore [CN^-]_0 = [CN^-] + [HCN]$$

$$\frac{(10^{-3.3})^2}{[CN^-]_0 - 10^{-3.3}} = 10^{-4.69} \quad (1 \text{ 分})$$

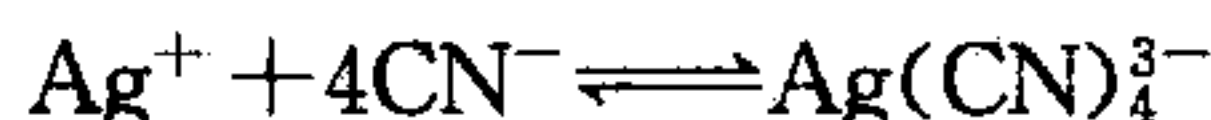
\* 实际上正物质比反物质比多了  $10^{-9}$ 。



$$[\text{CN}^-]_0 = 10^{-1.91} + 10^{-3.3} = 0.0123 + 5.01 \times 10^{-4} = 0.0128(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3 \text{分})$$

即 pH=10.7 的氰化钠溶液的浓度为  $0.0128 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) (6分)



$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^4} \quad (1 \text{分})$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{CN}^-]_0$$

$$\begin{aligned} [\text{CN}^-] &= [\text{CN}^-]_0 - [\text{HCN}] = [\text{CN}^-]_0 - [\text{OH}^-] \\ &= 0.20 - 10^{-3.3} = 0.0195(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore [\text{CN}^-] \gg [\text{Ag}^+] \text{ (大大过量)}$$

$$\therefore [\text{CN}^-] - 4[\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}] \approx [\text{CN}^-] \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}]}{[\text{Ag}^+]} = \beta \cdot [\text{CN}^-]^4 = 5.00 \times 10^{20} \times (0.0195)^4 = 7.23 \times 10^{13} \quad (3 \text{分})$$

(3) (3分) 加入高氯酸可以增加自由的、非配位的银离子浓度(1分), 因为高氯酸是强酸, 其  $\text{H}^+$  离子与  $\text{CN}^-$  反应, 生成弱酸  $\text{HCN}$ , 促使  $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$  分解, 可以增加自由的、非配位的银离子浓度。(2分)

(4) (6分) 令  $[\text{Ag}^+]_v$  和  $[\text{Ag}^+]_n$  分别表示未加酸和加酸后  $\text{Ag}^+$  离子的浓度, 据题意  $[\text{Ag}^+]_n / [\text{Ag}^+]_v = 10$ , 根据物料守恒

$$[\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}]_v + [\text{Ag}^+]_v = [\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}]_n + [\text{Ag}^+]_n \quad (2 \text{分})$$

$$\text{由 } \beta = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^4} \text{ 可知 } [\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}] = \beta[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^4$$

$$\therefore \beta[\text{Ag}^+]_v[\text{CN}^-]_v^4 + [\text{Ag}^+]_v = \beta[\text{Ag}^+]_n[\text{CN}^-]_n^4 + [\text{Ag}^+]_n \quad (2 \text{分})$$

$$\therefore \frac{[\text{Ag}^+]_n}{[\text{Ag}^+]_v} = \frac{\beta[\text{CN}^-]_v^4 + 1}{\beta[\text{CN}^-]_n^4 + 1} = 10 \quad [\text{CN}^-]_v = 0.0195 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

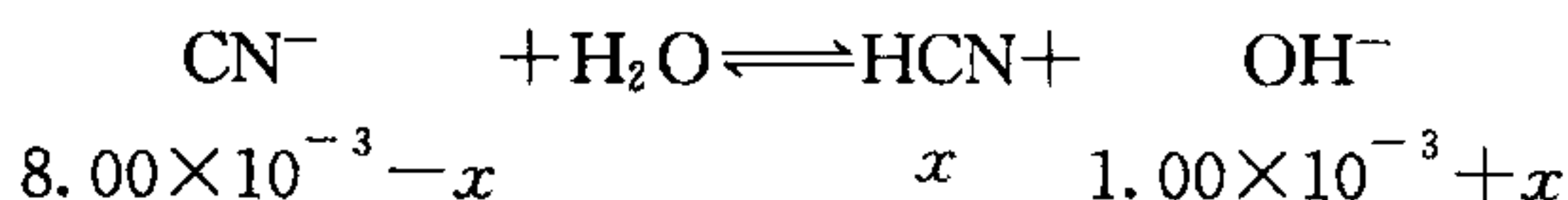
$$[\text{CN}^-]_n^4 = \frac{\beta[\text{CN}^-]_v^4 - 9}{10\beta} = 10$$

$$\therefore \beta \gg 1 \quad \therefore \frac{9}{10\beta} \ll 1 \quad \text{即 } [\text{CN}^-]_n^4 \approx \frac{\beta[\text{CN}^-]_v^4}{10\beta} = \frac{[\text{CN}^-]_v^4}{10} \quad (1 \text{分})$$

$$[\text{CN}^-]_n = \sqrt[4]{10^{-1}}[\text{CN}^-]_v = 0.562 \times 0.0195 = 0.0110(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (1 \text{分})$$

(5) (9分)  $4\text{Ag} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$   
 $[\text{CN}^-] = 1.00 \times 10^{-2} - 2 \times 1.00 \times 10^{-2} \sim 1.00 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-3}$  (1分)

设  $\text{CN}^-$  水解得  $[\text{HCN}] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.93 \times 10^{-10}} = 2.03 \times 10^{-5} \quad (1 \text{分})$$

$$\therefore K_h = \frac{x \times (1.00 \times 10^{-3} + x)}{8.00 \times 10^{-3} - x} \approx \frac{x \times 1.00 \times 10^{-3}}{8.00 \times 10^{-3}} = 2.03 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.624 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = 1.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{H}^+] = 8.62 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} \cdot \left(\frac{c_{[\text{H}^+]}}{c_0}\right)^4}{1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$= +1.229 + \frac{0.0592}{4} \lg \frac{0.210 \times (8.62 \times 10^{-12})^4}{1}$$

$$= +1.229 - 0.665 = +0.564(\text{V}) \quad (1 \text{ 分})$$

$$K_{f, \text{Ag}(\text{CN})_2^-} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} \quad \therefore [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{K_{f, \text{Ag}(\text{CN})_2^-} \cdot [\text{CN}^-]^2} \quad (1 \text{ 分})$$

$$[\text{Ag}^+] \approx \frac{1.00 \times 10^{-3}}{1.30 \times 10^{21} \times (7.84 \times 10^{-3})^2} = 1.25 \times 10^{-20} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.0592}{1} \lg [\text{Ag}^+] = +0.7996 - 1.179 = -0.379(\text{V}) \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m = -nF\varepsilon = -4 \times 96485 \times (0.564 + 0.379) = -363.94(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1 \text{ 分})$$



## 高校核心课程学习指导丛书

高等数学导论学习辅导 (第2版)

数学物理方法习题全解

量子力学学习指导

应用光学试题与解析

物理化学——概念辨析·解题方法·应用实例 (第4版)

▶ 无机化学——要点·例题·习题 (第4版)

分析化学——要点·例题·习题·真题

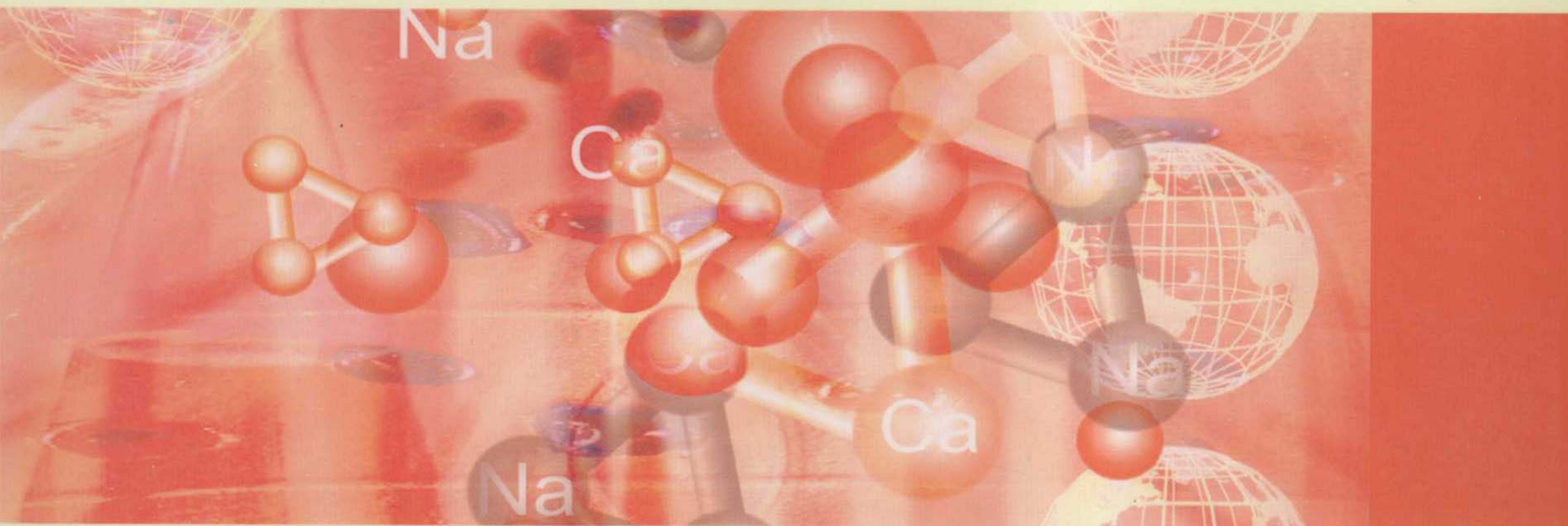
有机化学习题与考研练习题精解 (第2版)

高分子物理重点难点释疑

数据结构——解析·习题·课程设计

数据结构实验指导

C程序设计学习指导与练习



选题编辑 / 肖向兵 责任编辑 / 赵磊 封面设计 / 黄彦 刘俊霞

定价：39.00 元

ISBN 978-7-312-02775-8



9 787312 027758 >

销售分类建议：化学类