



高等学校理工类课程学习辅导丛书

无机化学习题解析

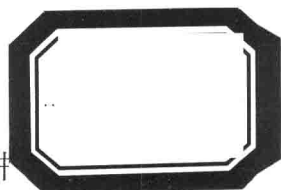
(第二版) 配套宋天佑编《简明无机化学》(第二版)

宋天佑 编

高等教育出版社



高等学校理工类课程学习辅导丛书



无机化学习题解析

Wuji Huaxue Xiti Jiexi

(第二版) 配套宋天佑编《简明无机化学》(第二版)

宋天佑 编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书为宋天佑编写的《简明无机化学》(第二版)的配套参考书,全书共14章,详细解答了主教材的全部习题。本书按照主教材各章习题的编号将题目列出,并给以详细解答,同时将重要的数据列于附录中,以保证本书在使用上的相对独立性。

本书可作为高等学校化学类及近化学类专业本科生、专科生学习无机化学和普通化学课程的习题集,也可作为教师的教学参考书,还可以作为高年级学生考研的复习资料。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学习题解析 / 宋天佑编. --2版. --北京:
高等教育出版社, 2014.9
ISBN 978-7-04-040970-3

I. ①无… II. ①宋… III. ①无机化学-高等学校-
解题 IV. ①O61-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第196175号

策划编辑	鲍浩波	责任编辑	鲍浩波	封面设计	于文燕	版式设计	马敬茹
插图绘制	杜晓丹	责任校对	陈 杨	责任印制	尤 静		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 化学工业出版社印刷厂
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 14.75
字 数 260千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn
网上订购	http://www.landaco.com http://www.landaco.com.cn
版 次	2007年12月第1版 2014年9月第2版
印 次	2014年9月第1次印刷
定 价	22.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 40970-00

第二版前言

本书为高等教育出版社出版、宋天佑编写的普通高等教育“十一五”国家级规划教材、普通高等教育精品教材《简明无机化学》(第二版)的配套参考书。全书共十四章,详细解答了《简明无机化学》(第二版)的全部习题。

本版习题的编排方式继承了第一版的做法,理论部分各章的习题按照主教材讲述基础知识的先后次序纵向给出;而元素部分各章的习题则按照基本训练的要求横向分类。

作为配套的习题集,其内容自然要随着主教材内容的变动而变动。关于教材内容的增删及其理由,乃至期望收到的教学效果,在《简明无机化学》(第二版)的前言中已有阐明,这里毋庸赘述。但是本书第一版前言中的一段话,在这里有必要再重复一遍,因为它对于如何正确使用本习题解析很有意义:

“一道习题,在解析中应该讲解到怎样的程度,人们的看法是不同的,但我宁可把它讲透,尽管有时并没有做到尽如人意。这样一来,就要求作为学生的读者,在阅读题解之前很好地复习相关知识,之后尽量自己做出认为满意的解答,通过与书上的题解相对照以检验对于知识理解的水平。善于思考的学生还要进一步考虑第二或第三种解题方法。在这样的基础上,也可以进一步探讨这道习题可以进行怎样的‘改造’,自然而然也应该想到每一种改造后的题目对加深理解知识、提高运用知识的能力将起到什么样的作用。可以设想,如果能够做到这样对待每一道习题,我们会有多么可观的收获。”

今天,2014年6月11日,我退休了。以后的时日将如何计划和安排尚未及考虑,但静下心来致力于教材的修订与编写肯定是重要的内容之一。

无机化学教学团队的徐家宁、张萍、于杰辉、张丽荣、崔小兵、井淑波、王莉、宋晓伟等多年来在教学工作中与我合作,为本书的编写给予了很多帮助。高等教育出版社鲍浩波对于本书的出版给予了大力支持和帮助。在此一并表示由衷的感谢。

由于本人水平所限,错处在所难免,敬请同行和读者斧正。

宋天佑

2014年6月11日于吉林大学

目 录

第一章	化学基础知识	1
第二章	化学热力学初步	14
第三章	化学平衡	26
第四章	原子结构和元素周期律	42
第五章	分子结构和共价键理论	52
第六章	晶体结构	66
第七章	氧化还原反应和电化学基础	78
第八章	卤素	96
第九章	氧族元素	108
第十章	氮族元素	123
第十一章	碳族和硼族元素	142
第十二章	I A, II A 族元素和稀有气体	159
第十三章	配位化学基础	171
第十四章	过渡元素	185
附录		218

第一章 化学基础知识

1.1 14 g 液氮置于 15.0 dm³ 容器中,试求在 273 K 下汽化后对器壁造成的压力。

解: $n = \frac{14 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.50 \text{ mol}$

由理想气体状态方程 $pV = nRT$, 得

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{0.50 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{15.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= 75.7 \text{ kPa} \end{aligned}$$

1.2 一气球的最大容积为 5.0 dm³, 在 273 K, 100 kPa 下最多可以充入 H₂ 多少克?

解: $p = 100 \text{ kPa}$, $V = 5.0 \text{ dm}^3 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 273 \text{ K}$

由理想气体状态方程 $pV = nRT$, 得

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} \\ &= \frac{100 \text{ kPa} \times 5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 0.22 \text{ mol} \end{aligned}$$

H₂ 的摩尔质量为

$$M = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故 H₂ 的质量为

$$\begin{aligned} m &= M \cdot n \\ &= 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.22 \text{ mol} \\ &= 0.44 \text{ g} \end{aligned}$$

1.3 298 K 时, 苯的饱和蒸气压为 12.7 kPa, 将 2.0 g 苯置于密闭容器内:

(1) 若容器的体积为 2.0 dm³, 苯蒸气压力为多少?

(2) 若容器的体积为 6.0 dm³, 苯蒸气压力为多少?

解: 苯的摩尔质量为 78 g·mol⁻¹, 则

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2.0 \text{ g}}{78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0256 \text{ mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad T = 298 \text{ K}$$

$$(1) V = 2.0 \text{ dm}^3 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

由理想气体状态方程 $pV = nRT$, 得

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{0.0256 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= 31.7 \text{ kPa} \end{aligned}$$

这个压力已经超过了该温度下苯的饱和蒸气压。苯不能全部汽化, 故压力等于饱和蒸气压 12.7 kPa。

$$(2) V = 6.0 \text{ dm}^3 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{0.0256 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= 10.6 \text{ kPa} \end{aligned}$$

苯全部汽化形成的压力为 10.6 kPa。

1.4 100 kPa 下, 将 3g N_2 和 5g O_2 充入一真空气球中, 试求各组分气体的摩尔分数及分压。若充气后气球的体积为 5 dm^3 , 试求各组分气体的分体积。

解: $n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{3 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.107 \text{ mol}$

$$n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{5 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.156 \text{ mol}$$

$$n = n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) = 0.107 \text{ mol} + 0.156 \text{ mol} = 0.263 \text{ mol}$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n} = \frac{0.107 \text{ mol}}{0.263 \text{ mol}} = 0.41$$

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} = \frac{0.156 \text{ mol}}{0.263 \text{ mol}} = 0.59$$

由 $p_i = p_{\text{总}} x_i$ 得

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= 100 \text{ kPa} \times 0.41 \\ &= 41 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p(\text{O}_2) &= 100 \text{ kPa} \times 0.59 \\ &= 59 \text{ kPa} \end{aligned}$$

由于体积分数 $\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = x_i$, 故 $V_i = V_{\text{总}} x_i$, 所以

$$V(\text{N}_2) = 5 \text{ dm}^3 \times 0.41$$

$$= 2.05 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{O}_2) = 5 \text{ dm}^3 \times 0.59$$

$$= 2.95 \text{ dm}^3$$

1.5 300 K, 100 kPa 下, 用排水集气法收集到 $0.50 \text{ dm}^3 \text{O}_2$ 。通过干燥剂后得到 0.619 g 干燥 O_2 。试求该温度下水的饱和蒸气压。

解: 排水集气得到的 0.50 dm^3 气体实则是 O_2 和 H_2O 的混合气体。先求混合气体中 O_2 的分压:

$$n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{0.619 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01934 \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = 0.50 \text{ dm}^3 = 0.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

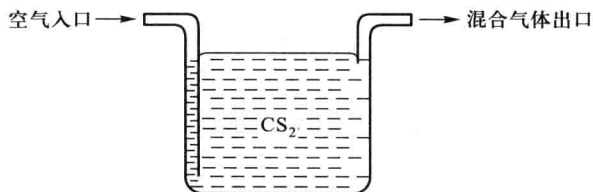
由理想气体状态方程 $pV = nRT$, 得

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{0.01934 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{0.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= 96.48 \text{ kPa} \end{aligned}$$

由道尔顿分压定律有 $p_{\text{总}} = p(\text{O}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$, 故

$$\begin{aligned} p(\text{H}_2\text{O}) &= p_{\text{总}} - p(\text{O}_2) \\ &= 100 \text{ kPa} - 96.48 \text{ kPa} \\ &= 3.52 \text{ kPa} \end{aligned}$$

1.6 用饱和气流法测 CS_2 的蒸气压。293 K, 100 kPa 下, 使 3.00 dm^3 干燥空气缓慢通过如图所示的 CS_2 计泡器, 带走 6.24 g CS_2 。试计算该温度下 CS_2 的饱和蒸气压。



解: 可以将过程理解成空气泡不断被 CS_2 气体充入, 由于过程缓慢, 致使气泡中 CS_2 的蒸气达到饱和蒸气压, 且气泡的混合气体的 $T = 293 \text{ K}$, $p_{\text{总}} =$

100 kPa。 $V(\text{空气}) = 3.00 \text{ dm}^3 = 3.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

$$n(\text{CS}_2) = \frac{m(\text{CS}_2)}{M(\text{CS}_2)} = \frac{6.24 \text{ g}}{76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.08211 \text{ mol}$$

设 CS_2 的分体积为 $V(\text{CS}_2)$, 根据 $p_{\text{总}} V(\text{CS}_2) = n(\text{CS}_2) RT$, 得

$$\begin{aligned} V(\text{CS}_2) &= \frac{n(\text{CS}_2) RT}{p_{\text{总}}} \\ &= \frac{0.08211 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{100 \text{ kPa}} \\ &= 2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{总}} &= V(\text{CS}_2) + V(\text{空气}) \\ &= 2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 + 3.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

由于 $p_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} p_{\text{总}}$, 故

$$\begin{aligned} p(\text{CS}_2) &= \frac{V(\text{CS}_2)}{V_{\text{总}}} p_{\text{总}} \\ &= \frac{2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{5.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \times 100 \text{ kPa} \\ &= 40 \text{ kPa} \end{aligned}$$

1.7 293 K 下 CS_2 的饱和蒸气压为 40 kPa。试求 1 000 g CS_2 溶有 181.2 g P_4 所得溶液的蒸气压。

解: $M(\text{P}_4) = 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4$
 $= 124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n(\text{P}_4) = \frac{181.2 \text{ g}}{124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.461 \text{ mol}$$

$$M(\text{CS}_2) = 76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{CS}_2) = \frac{1\,000 \text{ g}}{76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 13.16 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} x(\text{CS}_2) &= \frac{13.16 \text{ mol}}{13.16 \text{ mol} + 1.461 \text{ mol}} \\ &= 0.90 \end{aligned}$$

根据拉乌尔定律 $p(\text{剂}) = p_0 x(\text{剂})$, 故

$$\begin{aligned} p(\text{CS}_2) &= p_0(\text{CS}_2) \cdot x(\text{CS}_2) \\ &= 40 \text{ kPa} \times 0.90 \\ &= 36 \text{ kPa} \end{aligned}$$

1.8 将 3.80 g 硫粉溶解于 60 g 苯中, 测得苯溶液的沸点比纯苯升高 0.66 K。

已知苯的 $K_b = 2.64 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算单质硫的相对分子质量。

解: 设单质硫的摩尔质量为 M , 则溶液中硫的质量摩尔浓度为

$$m = \frac{\frac{3.80 \text{ g}}{M}}{\frac{60 \text{ g}}{1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}} = \frac{3.80 \text{ g} \times 1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}{60 \text{ g} \times M}$$

$$\Delta T_b = k_b m = \frac{k_b \times 3.80 \text{ g} \times 1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}{60 \text{ g} \times M}$$

故

$$M = \frac{k_b \times 3.80 \text{ g} \times 1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}{60 \text{ g} \times \Delta T_b}$$

$$= \frac{2.64 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3.80 \text{ g} \times 1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}}{60 \text{ g} \times 0.66 \text{ K}}$$

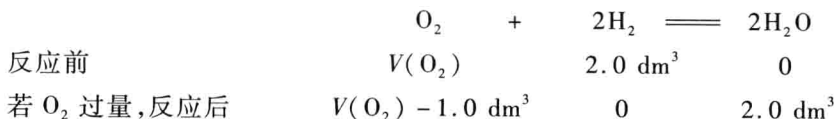
$$= 253.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以硫的相对分子质量为 253.3。

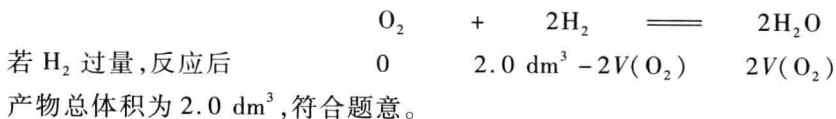
1.9 100 kPa 和 100℃ 下, 将一定体积的 O_2 与 $2.0 \text{ dm}^3 \text{ H}_2$ 爆炸反应, 反应后气体的体积等于反应前 H_2 的体积。反应后气体在 100 kPa 恒压下降温, 至 80℃ 时开始有水凝聚, 已知 80℃ 水的饱和蒸气压为 47.33 kPa。试求:

- (1) 爆炸反应后 100℃ 时 H_2 的分压;
- (2) 反应前 O_2 的体积;
- (3) 反应后 85℃ 时气体的体积。

解: 已知 H_2 的体积为 2.0 dm^3 , 设反应前 O_2 的体积为 $V(\text{O}_2)$, 则



其中 $V(\text{O}_2) > 1.0 \text{ dm}^3$, 产物总体积 $V(\text{O}_2) + 1.0 \text{ dm}^3 > 2.0 \text{ dm}^3$, 不符合题意。



反应产物气体在 100 kPa 下降温, 并没有立刻凝聚成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 说明不是纯 H_2O , 而是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和剩余 H_2 的混合气体。

(1) 产物混合气体在 100 kPa 下降温至 80℃, 才有 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 凝聚, 这一温度区间中只是气体的状态变化, 组成未变化, 总压也未变化, 故各组分气体的分压未变, 80℃ 时 $p(\text{H}_2\text{O}) = 47.33 \text{ kPa}$, 等于该温度下的饱和蒸气压, 说明反应后 100℃ 时 H_2O 的分压为 47.33 kPa。此时 H_2 的分压为

$$\begin{aligned} p(\text{H}_2) &= p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ kPa} - 47.33 \text{ kPa} \\ &= 52.67 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 产物混合气体中各组分气体的分压之比等于分体积之比

$$\frac{V(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2)} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$$

即

$$\frac{V(\text{H}_2\text{O})}{2.0 \text{ dm}^3 - V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{47.33 \text{ kPa}}{52.67 \text{ kPa}}$$

故

$$\frac{V(\text{H}_2\text{O})}{2.0 \text{ dm}^3} = \frac{47.33 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}}$$

解得

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 0.9466 \text{ dm}^3$$

故反应前 O_2 的体积为

$$V(\text{O}_2) = \frac{V(\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{0.9466 \text{ dm}^3}{2} = 0.47 \text{ dm}^3$$

(3) 100℃ (即 373 K) 到 85℃ (即 358 K) 恒压降温过程中, 由盖·吕萨克定律 $V \propto T$, 即

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

故

$$V_1 = \frac{V_2 T_1}{T_2} = \frac{2.0 \text{ dm}^3 \times 358 \text{ K}}{373 \text{ K}} = 1.9 \text{ dm}^3$$

所以 85℃ 时, 产物气体的体积为 $V = 1.9 \text{ dm}^3$ 。

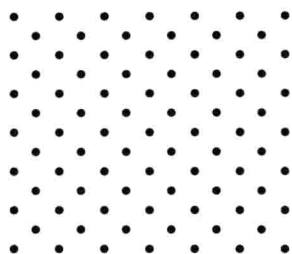
1.10 试指出下列几何图形所具有的旋转轴、镜面的数目和所在位置, 并说明它们有无对称中心:

- (1) 正三角形; (2) 平行四边形; (3) 矩形; (4) 菱形;
(5) 正方形; (6) 正三棱锥; (7) 正六面体; (8) 正八面体。

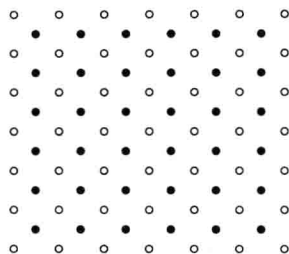
解: 答案见下表。

	几何图形	对称元素,数目	对称元素位置
(1)	正三角形	3 重轴,1 条 2 重轴,3 条 镜面,3 个	通过三角形重心且垂直于三角形的直线 三角形的 3 条高所在的直线 通过三角形的一条高且垂直于三角形的平面
(2)	平行四边形	2 重轴,1 条 对称中心	通过对角线交点且垂直于平行四边形的直线 对角线交点
(3)	矩形	2 重轴,3 条 镜面,2 个 对称中心	通过对角线交点且垂直于矩形的直线(1 条) 通过矩形一组对边中点的直线(2 条) 通过矩形一组对边中点且垂直于矩形的平面 对角线交点
(4)	菱形	2 重轴,3 条 镜面,2 个 对称中心	通过对角线交点且垂直于菱形的直线(1 条) 通过菱形一组对角顶点的直线(2 条) 通过菱形一组对角顶点且垂直于菱形的平面 对角线交点
(5)	正方形	4 重轴,1 条 2 重轴,4 条 镜面,4 个 对称中心	通过对角线交点且垂直于正方形的直线 通过一组对边中点的直线(2 条) 通过一组对角顶点的直线(2 条) 通过一组对边中点且垂直于正方形的平面(2 个) 通过一组对角顶点且垂直于正方形的平面(2 个) 对角线交点
(6)	正三棱锥	3 重轴,1 条 镜面,3 个	通过顶角顶点与底面三角形重心的直线 通过一条底边的中点和该底边的对棱的平面
(7)	正六面体	4 重轴,3 条 3 重轴,4 条 2 重轴,6 条 镜面,9 个 对称中心	通过一组对面正方形对角线交点的直线 通过正六面体一组相对顶点的直线 通过一组对棱中点的直线 通过一组 4 条平行棱中点的平面(3 个) 通过一组对棱的平面(6 个) 六面体对面矩形矩形的对角线交点
(8)	正八面体	4 重轴,3 条 3 重轴,4 条 2 重轴,6 条 镜面,9 个 对称中心	通过一组对角顶点的直线 通过一组对面三角形重心的直线 通过一组对棱中点的直线 通过一组对棱的平面(3 个) 通过两个三角形面的共用底边上的两条高的平面(6 个) 一组对角顶点连线的中点

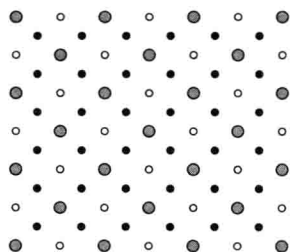
1.11 由3种不同的点 $\circ$ A, $\bullet$ B和 $\bullet$ C构成下列(1)~(4)4种图形。试说明每种相应晶体的结构基元构成情况,并画出其点阵。



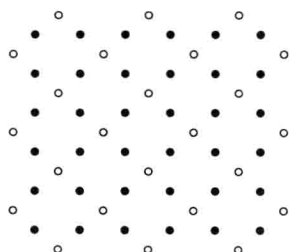
(1)



(2)

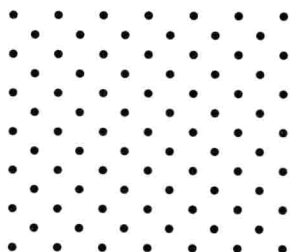


(3)



(4)

解: (1) 结构基元包含1个粒子:1个B。其点阵如图1.11.1(a)所示。
 (2) 结构基元包含2个粒子:1个A,1个B。若用A粒子位置的点代表结构基元,则其点阵如图1.11.1(b)所示。
 (3) 结构基元包含4个粒子:1个A,2个B,1个C。若用C粒子位置的点代表结构基元,则其点阵如图1.11.1(c)所示。
 (4) 结构基元包含3个粒子:1个A,2个B。若用A粒子位置的点代表结构基元,则其点阵如图1.11.1(d)所示。



(a)



(b)

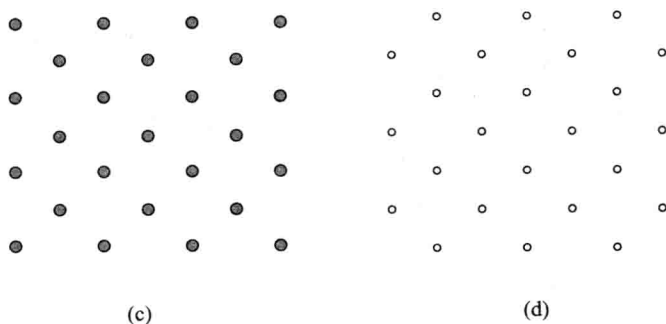
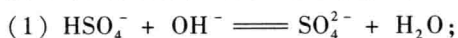


图 1.11.1 几种点阵示意图

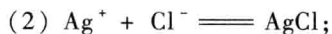
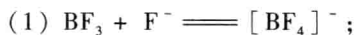
1.12 指出下列反应中的质子酸及其共轭碱:



解: 答案见下表。

	质子酸	共轭碱
(1)	HSO_4^-	SO_4^{2-}
	H_2O	OH^-
(2)	H_2O	OH^-
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
(3)	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$
	H_3O^+	H_2O

1.13 指出下列反应中的路易斯酸和路易斯碱:



解: 答案见下表。

	路易斯酸	路易斯碱
(1)	BF_3	F^-
(2)	Ag^+	Cl^-
(3)	$\text{Ba}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$

1.14 试列举出几种硬酸、软酸,并说明两者的根本区别;试列举出几种硬碱、软碱,并说明两者的根本区别。

解: (1) 硬酸: H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} 等。

软酸: Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Ti^+ , Pt^{2+} 等。

在酸碱电子理论的基础上,对酸碱进行软硬分类。一般半径小,电荷数高的阳离子属于硬酸,硬酸电子云的变形性小;一般半径大,电荷数低的阳离子属于软酸,软酸电子云的变形性大。

(2) 硬碱: F^- , Cl^- , H_2O , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , NH_3 , 其给电子原子分别为 F, Cl, O, N 等。

软碱: I^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , CO , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 给电子原子分别为 I, S, C 等。

硬碱是电子云的变形性小的碱,给电子原子的电负性大,不易失去电子;软碱是电子云的变形性大的碱,给电子原子的电负性小,易失去电子。

1.15 下表给出某温度下二级反应乙酸乙酯皂化:



过程中 $c(\text{OH}^-)$ 随时间 t 变化的数据。

t/s	0	180	300	420	600	900	1 260	1 500
$c(\text{OH}^-)/(10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	10.00	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.88	2.54

试计算最初 180 s 时间内的平均反应速率和 1 260 ~ 1 500 s 时间间隔内的平均反应速率,并说明二者大小不等的原因。

解: 最初 180 s 时间内的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v}_1 &= -\frac{\Delta c(\text{OH}^-)}{\Delta t} = -\frac{7.40 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 10.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{180 \text{ s} - 0 \text{ s}} \\ &= 1.44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bar{v}_2 &= -\frac{\Delta c(\text{OH}^-)}{\Delta t} = -\frac{2.54 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 2.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{1 500 \text{ s} - 1 260 \text{ s}} \\ &= 1.42 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

前一段时间里反应物 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 OH^- 的浓度较大,后一段时间里反应物浓度均减小,根据速率方程:

$$v = kc(\text{OH}^-)c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$$

可知 $\bar{v}_1$ 要比 $\bar{v}_2$ 大些。

1.16 对于乙醇介质中发生的反应:



测得其 288.83 K 时的速率常数 $k = 5.03 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 305.02 K

时的速率常数 $k = 3.68 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。试求该反应的活化能,并计算 363.61 K 时的速率常数。

解: 由 $\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, 得

$$E_a = \frac{2.303 R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \lg \frac{3.68 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{5.03 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}}{\frac{1}{288.83 \text{ K}} - \frac{1}{305.02 \text{ K}}}$$

$$= 90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设 $T_3 = 363.61 \text{ K}$ 时的速率常数为 k_3 , 则

$$\lg \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)$$

$$= \frac{90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000 \text{ J} \cdot \text{kJ}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{288.83 \text{ K}} - \frac{1}{363.61 \text{ K}} \right)$$

$$= 3.350$$

所以

$$\frac{k_3}{k_1} = 2239$$

$$k_3 = 2239 k_1$$

$$= 5.03 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \times 2239$$

$$= 0.113 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

1.17 为测定化学反应:



的反应级数, 得到如下初始反应速率与反应物初始浓度关系的实验数据。

实验编号	$c_0(\text{Fe}^{3+}) / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$c_0(\text{Sn}^{2+}) / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$v_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$
1	0.10	0.10	8.5×10^{-2}
2	0.20	0.10	3.4×10^{-1}
3	0.30	0.10	7.7×10^{-1}
4	0.10	0.20	1.7×10^{-1}
5	0.10	0.30	2.6×10^{-1}

试计算反应对于 Fe^{3+} 和 Sn^{2+} 的反应级数;写出反应的速率方程并求出速率常数。

解: 对比实验 1 和实验 2 的数据可知,当 $c_0(\text{Fe}^{3+})$ 扩大 2 倍时, v_0 扩大 $\frac{3.4 \times 10^{-1}}{8.5 \times 10^{-2}} = 4$ 倍;对比实验 1 和实验 3 的数据可知,当 $c_0(\text{Fe}^{3+})$ 扩大 3 倍时, v_0 扩大 $\frac{7.7 \times 10^{-1}}{8.5 \times 10^{-2}} \approx 9.1$ 倍。所以 $v_0 \propto [c(\text{Fe}^{3+})]^2$, 即对于 Fe^{3+} 是二级反应。

对比实验 1 和实验 4 的数据可知,当 $c_0(\text{Sn}^{2+})$ 扩大 2 倍时, v_0 扩大 $\frac{1.7 \times 10^{-1}}{8.5 \times 10^{-2}} = 2$ 倍;对比实验 1 和实验 5 的数据可知,当 $c_0(\text{Sn}^{2+})$ 扩大 3 倍时, v_0 扩大 $\frac{2.6 \times 10^{-1}}{8.5 \times 10^{-2}} \approx 3.1$ 倍。所以 $v_0 \propto c(\text{Sn}^{2+})$, 即对于 Sn^{2+} 是一级反应。

反应的速率方程为

$$v = k [c(\text{Fe}^{3+})]^2 c(\text{Sn}^{2+})$$

将实验 1 的数据代入上述速率方程中,则

$$\begin{aligned} k &= \frac{v_0}{[c_0(\text{Fe}^{3+})]^2 c_0(\text{Sn}^{2+})} \\ &= \frac{8.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}}{(0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \\ &= 85 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

1.18 某基元反应:



其活化能 $E_a = 60.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 逆反应的活化能 $E'_a = 95.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 试结合图 1.18.1 所示的反应进程 - 势能图, 定性判断该反应是吸热反应, 还是放热反应, 求算该反应的 $\Delta_r H$;

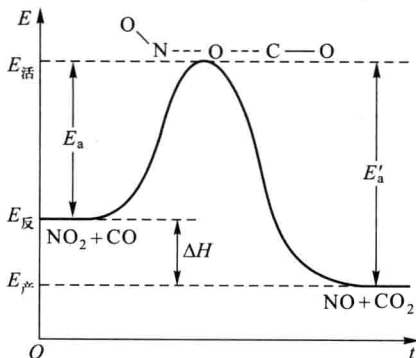


图 1.18.1 反应进程 - 势能图