

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

无机元素化学

学习指导

朱亚先 林丽榕 刘新锦 编



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

无机元素化学学习指导

朱亚先 林丽榕 刘新锦 编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材《无机元素化学（第二版）》（刘新锦、朱亚先、高飞，科学出版社，2010）的配套参考书，也可作为习题集单独使用。全书共16章，其中重点章节内容按学习要点、重要内容、重要化学方程式、习题解答四部分进行编写，另外包括主族元素测试题、副族元素测试题各一套及其参考答案。

本书可作为高等院校化学类各专业的无机化学和普通化学课程的辅助教材，也可供其他相关专业教师和学生参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

无机元素化学学习指导/朱亚先，林丽裕，刘新锦编. —北京：科学出版社，2011

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

ISBN 978-7-03-030527-5

I. ①无… II. ①朱…②林…③刘… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O61

中国版本图书馆CIP数据核字（2011）第039591号

责任编辑：丁 里 王国华 / 责任校对：张怡君
责任印制：张克忠 / 封面设计：耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

骏立印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011年3月第 一 版 开本：B5（720×1000）

2011年3月第一次印刷 印张：13

印数：1—3 000 字数：260 000

定价：28.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

前 言

普通高等教育“十一五”国家级规划教材《无机元素化学（第二版）》（刘新锦、朱亚先、高飞，科学出版社，2010）出版后，得到不少兄弟院校的关注，一些读者希望出版一本配套的学习指导。为了方便读者学习，我们编写了本书作为《无机元素化学（第二版）》的配套参考书。

本书的章节顺序与《无机元素化学（第二版）》一致，对于重点章节内容按以下几方面编写，希望对读者学习元素及化合物性质有所帮助。

（1）学习要点：列出每章元素、化合物性质的学习要点，指导读者掌握元素及化合物的基本内容、基本性质。

（2）重要内容：将部分元素、化合物性质规律，重要分子的结构进行总结归纳，以利于读者将纷乱繁杂的物质的性质与结构知识、原理相结合。

（3）重要化学方程式：在多年的教学中，我们感到初学者总是不知道哪些化学方程式是最基本、最重要的，因此列出每章元素及化合物的主要化学方程式，希望能给读者以帮助。

（4）习题解答：对《无机元素化学（第二版）》的习题进行解答，在解答中尽量给出完整的思路和详细步骤，使读者通过习题加深对无机元素化学的理解。

学习指导书是一把双刃剑，它可以帮助学生学习、巩固、归纳、总结知识，是对课堂教学的一种补充，是强化基础知识的助手。但是如果有的学生贪图方便，从习题解答上抄来答案应付作业，那就自欺欺人、本末倒置了。

本书是在《无机元素化学（第二版）》主编刘新锦教授指导下编写完成的，朱亚先负责编写第1~4、7、8、15、16章，林丽榕负责编写第5、6、9~14章。黄荣彬教授、章慧教授和教学课程组其他教师为本书的编写做了很多有意义的工作，谨此致谢。参加无机化学课程的研究生教学助理做了部分文字录入、修改等工作，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，本书不妥和疏漏之处在所难免，恳请使用本书的教师和学生批评指正。

编 者

2010年11月

目 录

前言

| | |
|----------------|-----|
| 第一章 碱金属和碱土金属 | 1 |
| 第二章 硼族元素 | 14 |
| 第三章 碳族元素 | 25 |
| 第四章 氮族元素 | 38 |
| 第五章 氧族元素 | 55 |
| 第六章 卤素 | 65 |
| 第七章 氢和氢能源 | 77 |
| 第八章 铜族与锌族元素 | 80 |
| 第九章 过渡元素概论 | 102 |
| 第十章 过渡元素 (一) | 112 |
| 第十一章 过渡元素 (二) | 145 |
| 第十二章 镧系元素和锕系元素 | 150 |
| 第十三章 无机功能材料化学 | 160 |
| 第十四章 环境化学 | 168 |
| 第十五章 化学元素与健康 | 180 |
| 第十六章 无机制备化学 | 184 |
| 主族元素测试题 | 193 |
| 副族元素测试题 | 198 |

第一章 碱金属和碱土金属

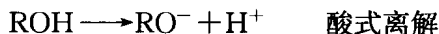
一、学习要点

- (1) 碱金属、碱土金属的价电子构型与金属物理性质、化学性质的关系。
- (2) 碱金属、碱土金属氧化物、氢氧化物碱性变化规律;R—OH 规则及应用。
- (3) 碱金属、碱土金属氢化物、氧化物、过氧化物、超氧化物的生成和重要性质。
- (4) 碱金属、碱土金属盐类的通性、溶解特点、热稳定性变化规律(主要是硝酸盐和碳酸盐)。
- (5) 碱金属、碱土金属单质的制备,特别是钠、钾的制备。
- (6) 碱金属、碱土金属重要盐类制备,特别是用重晶石制备各类钡盐。
- (7) 锂、铍的特殊性。

二、重要内容

1. R—OH 规则

任何碱和含氧酸都可表示为 R—O—H 的结构(R 代表 M^{n+})。以 ROH 为例,分子中存在 R—O 及 O—H 两种极性键,ROH 在水中有以下两种离解方式:



ROH 按碱式还是按酸式离解,与阳离子的极化作用有关。阳离子的电荷越高,半径越小,则这种阳离子的极化作用越大。卡特雷奇(Cartledge)曾经把这两种因素结合在一起考虑,提出“离子势”的概念,用离子势 $\phi = Z/r$ (Z 为电荷数; r 为离子半径,单位为 pm)表示阳离子的极化能力。 ϕ 值越大, R^+ 的静电场越弱,对氧原子上的电子云的吸引力就越强,其共用电子对强烈地偏向氧原子,在水分子的作用下,按酸式电离的趋势就越大。相反, ϕ 值越小,对氧原子上的电子云的吸引力就越弱,在水分子的作用下,ROH 按碱式电离的趋势就越大。

根据 R—OH 规则,可定性判断主族元素同周期氧化物以及氧化物对应的水化物从左到右酸性增强,碱性减弱;同主族氧化物以及氧化物对应的水化物从上到下酸性减弱,碱性增强。

有人提出用 $\sqrt{\phi}$ 作为定量判断 $\text{M}(\text{OH})_n$ 酸碱性的经验值(不仅适用于 s 区,也适用于 8 电子构型的其他 M^{n+} ,但不适用于副族)。

$\sqrt{\phi} < 0.22$ 氢氧化物呈碱性

$0.22 < \sqrt{\phi} < 0.32$ 氢氧化物呈两性

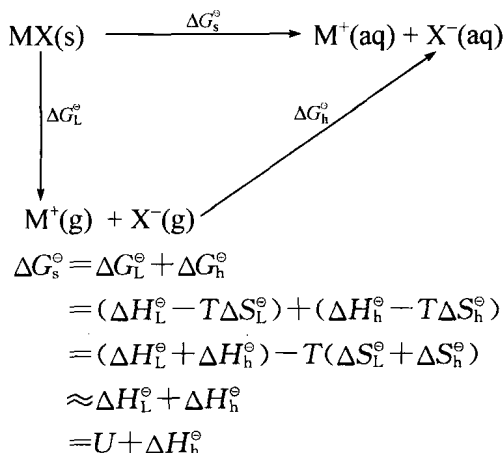
$\sqrt{\phi} > 0.32$ 氢氧化物呈酸性

不过, $\phi = Z/r$ 是从事实经验导出的, 它不能符合所有事实。也有人用 Z/r^2 或 Z^2/r 等其他函数式来表征离子的极化能力, 以符合另一些事实。不论其表示方法如何, 都说明离子的电荷半径比是决定离子极化程度大小的主要因素。

2. 常用的离子型盐类溶解度判断方法

水合能、晶格能比较

以 I A 族无水卤化物溶解为例, ΔG_s^\ominus 为离子型盐溶解过程的标准自由能变。



离子型盐类在水中溶解的难易程度粗略地用晶格能和水合能(总的)的相对大小来判断。若水合能大于晶格能, 其盐类可以溶解或溶解度较大; 反之, 则难溶。

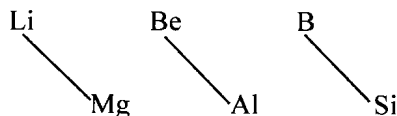
巴索洛经验规则

在缺乏有关数据的前提下, 可用巴索洛经验规则粗略判断: 当阴、阳离子电荷的绝对值相同而它们的半径相近时, 生成的盐类一般难溶于水。即当大阳离子配大阴离子、小阳离子配小阴离子时, 该盐难溶于水; 当大阳离子配小阴离子, 相反小阳离子配大阴离子, 它们之间半径大小严重不匹配(结构不稳定), 该盐易溶于水。例如, LiF 和 CsI, 前者是小与小配, 后者是大与大配, 说明它们匹配得好, 难溶于水; LiI、CsF 的阴、阳离子半径相差很远, 大小严重不匹配, 能溶于水。

3. 对角线规则

第二周期元素 Li、Be、B 和第三周期处于对角位置的元素 Mg、Al、Si 性质相

似,它们的相似性都符合对角线规则。



锂和镁的相似性

- (1) 锂、镁在氧气中燃烧,均生成氧化物(Li_2O 和 MgO),不生成过氧化物。
- (2) 锂、镁在加热时直接和氮反应生成氮化物(Li_3N 和 Mg_3N_2)。
- (3) 锂、镁的氟化物(LiF 、 MgF_2)、碳酸盐(Li_2CO_3 、 MgCO_3)、磷酸盐[Li_3PO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$]均难(或微)溶于水。
- (4) 水合锂、镁氯化物晶体受热发生水解[产物分别为 LiOH 和 HCl 及 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 或 MgO 、 HCl 和 H_2O]。
- (5) I A族元素中只有锂能直接和碳生成 Li_2C_2 ,镁和碳生成 Mg_2C_3 [$(\text{C}=\text{C}=\text{C})^{4-}$]。
- (6) 锂、镁的氯化物均溶于有机溶剂中,表现出它们的共价特性。

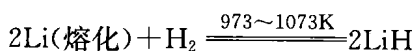
铍和铝的相似性

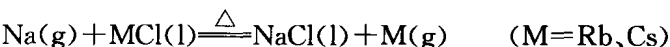
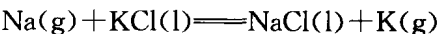
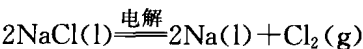
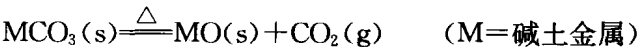
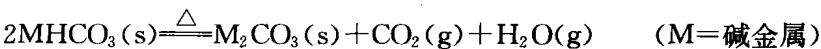
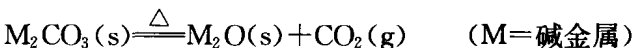
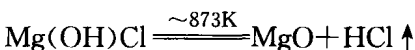
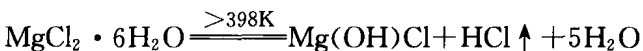
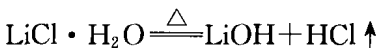
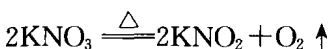
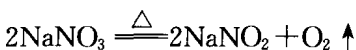
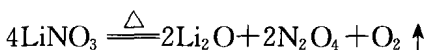
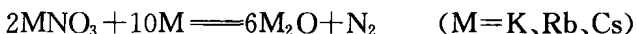
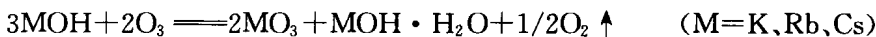
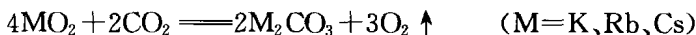
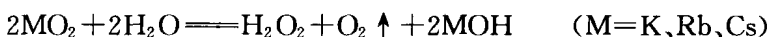
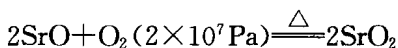
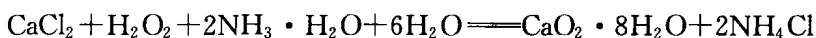
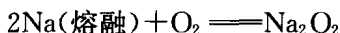
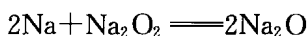
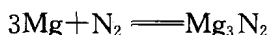
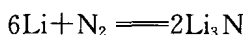
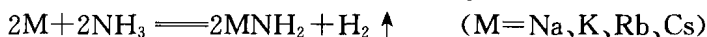
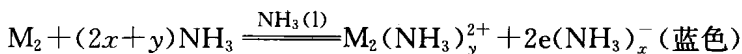
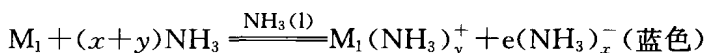
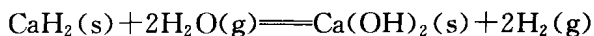
- (1) 铍和铝均为两性金属,标准电极电势相近,既溶于酸,又溶于碱。
- (2) 氧化物和氢氧化物均为两性。
- (3) 卤化物具有一定的共价性,无水氯化物 BeCl_2 、 AlCl_3 为共价化合物,易生成双聚体(气态下),易升华,溶于乙醇、乙醚等有机溶剂中。
- (4) 铍、铝和冷硝酸接触表面易钝化。
- (5) 盐都水解,且高价阴离子的盐难溶。

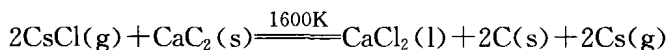
硼和硅的相似性

- (1) 两者在单质状态都有显著的金属性。
- (2) 自然界中多以氧化物形式存在, $\text{B}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 十分稳定。
- (3) 氢化物多种多样,是共价型化合物。
- (4) 卤化物是路易斯(Lewis)酸,彻底水解。
- (5) 氧化物及其水化物是弱酸。

三、重要化学方程式







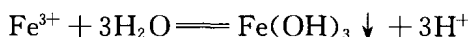
四、习题解答

1. 试说明为什么 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的水合热依次减弱。

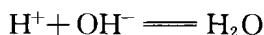
答 从 Be^{2+} 至 Ba^{2+} ，电荷相同， Be^{2+} 为 2 电子构型，其他为 8 电子构型，且离子半径依次增大，与水中氧原子结合的倾向越来越弱，水合离子越来越不稳定，所以水合热依次减弱。

2. 某酸性 BaCl_2 溶液中含少量 FeCl_3 杂质。用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 或 BaCO_3 调节溶液的 pH，均可把 Fe^{3+} 沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而除去。为什么？利用平衡移动原理进行讨论。

答 在溶液中存在如下平衡：



加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 或 BaCO_3 ，会发生下列反应：



H^+ 被不断消耗，促使 Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式离开溶液体系。

同时，要使杂质 Fe^{3+} 沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，即要求溶液中 $[\text{Fe}^{3+}] < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ：

$$[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = K_{\text{sp}, \text{Fe}(\text{OH})_3}^\ominus = 4 \times 10^{-38}$$

$$[\text{OH}^-] = 3.4 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.5$$

即当溶液的 $\text{pH} = 3.5$ 时，可以除去 Fe^{3+} 。

$K_{\text{sp}, \text{Ba}(\text{OH})_2}^\ominus = 2.55 \times 10^{-4}$ ，在 $\text{pH} = 3.5$ 的情况下，不会产生 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 沉淀。

因此，利用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 或 BaCO_3 调节溶液的 $\text{pH} = 3.5$ ，均可除去 Fe^{3+} 。

3. 试解释为什么碱金属的液氨溶液：(1) 有高的导电性；(2) 是顺磁性的；(3) 稀溶液呈蓝色。

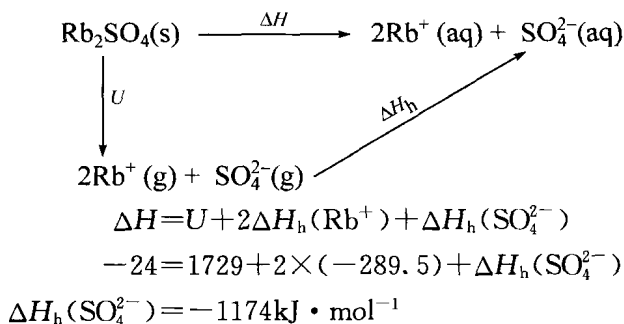
答 (1) 产生了可以自由移动的氨合电子和阳离子。

(2) 电子在 4 或 6 个 NH_3 分子聚合在一起形成的空穴中，未成对。

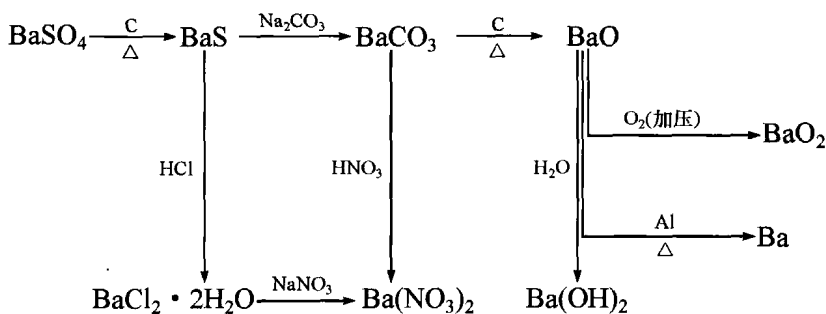
(3) 蓝色是氨合电子跃迁导致的。

4. Rb_2SO_4 的晶格能是 $1729 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，溶解热是 $-24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，利用这些数据求 SO_4^{2-} 的水合能(已知 Rb^+ 的水合能为 $-289.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解 由题画出下列循环：



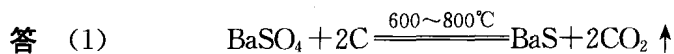
5. 根据下图,可以由重晶石(BaSO_4)作为原料,制造金属钡及一些钡的化合物。试回答下列问题:



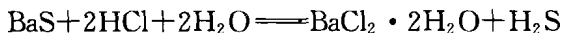
(1) 现拟从重晶石制备 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。应该采用哪些步骤? 写出其化学方程式,并说明完成反应的理由。

(2) 为何不能用 BaS 与硝酸作用直接制备 $\text{Ba(NO}_3)_2$?

(3) 为何工业上不采用 BaCO_3 直接加热分解方法制备 BaO ?



C 作为还原剂,还原 BaSO_4 ,在较低温度下自身生成 CO_2 :



BaS 遇强酸作用,生成水合盐与 H_2S 气体,气体离开反应体系,促使反应完全。

(2) 因为 BaS 中硫有还原性,硝酸有氧化性,发生氧化还原反应,生成硫和氮氧化物,不仅多耗硝酸浪费试剂,而且污染环境。

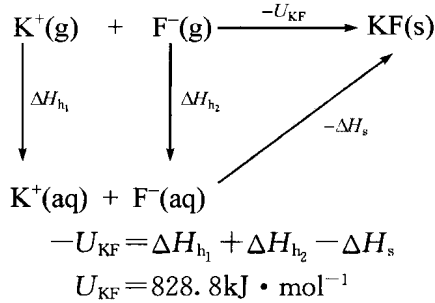
(3) Ba^{2+} 半径大,极化作用小, BaCO_3 分解温度高,直接加热将耗费能源,成本高,用 C 还原降低反应温度,节约成本。

6. 利用下列数据计算 KF 和 KI 的晶格能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

| 物质 | $\text{K}^+(\text{g})$ | $\text{F}^-(\text{g})$ | $\text{I}^-(\text{g})$ | 物质 | KF | KI |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|--|-------------|-------------|
| 水合能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -360.2 | -486.2 | -268.6 | 溶解热/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -17.6 | 20.5 |

由计算结果再联系有关理论加以讨论。

解 依题意画出下列循环:



同理得

$$U_{\text{KI}} = 649.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

理论上: $U \propto (Z^+ Z^-) / d$, F^- 半径小, 所以 KF 的 U 大, 与计算相同。

7. 讨论 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 系列在水溶液的迁移率大小顺序。若在熔融盐中, 是否具有相同的顺序?

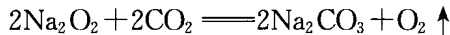
答 迁移率顺序为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ 。

由于离子在水溶液中是充分水合的, 水合作用大小与离子电荷、半径和电子层构型有关, Li^+ 的半径最小且为 2 电子构型, 有效核电荷大, 电场强度就大, 可吸引的水分子数多。由于 Li^+ 的水合半径最大, Li^+ 周围携带了较多的水分子, 行动最为缓慢, 因此迁移率最小。

由于熔融盐不水合, 因此迁移率顺序为 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ 。

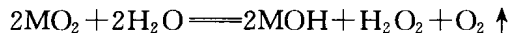
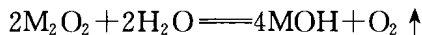
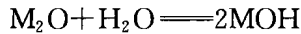
8. Na_2O_2 可作为潜水密闭舱中的供氧剂, 这是根据它的什么特点? 写出有关反应式。

答 根据 Na_2O_2 和 CO_2 反应放出氧气:



9. 写出 M_2O 、 M_2O_2 、 MO_2 与水反应的方程式, 并加以比较。

答



M_2O_2 、 MO_2 与水反应发生氧化还原反应, 有氧气放出; M_2O 没有该现象。

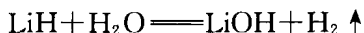
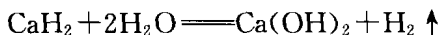
10. 如何用离子势概念说明碱金属、碱土金属氢氧化物的碱性随 M^+ 、 M^{2+} 半径的增大而增强?

答 根据 $\text{R}-\text{OH}$ 规则, 氢氧化物的强弱通常用 M^{n+} 离子势 ($\phi = Z/r$) 来做定性判断。

对于 MOH 或 $\text{M}(\text{OH})_2$, 因为 Z 保持不变, 故其离子势 ϕ 随着 M^+ 、 M^{2+} 半径的增大而减小, 因此 M^+ 或 M^{2+} 的静电场减弱, 对氧原子的极化能力减弱, MOH 或 $\text{M}(\text{OH})_2$ 按碱式电离的趋势增大, 因而其碱性随着离子半径的增大而增强。

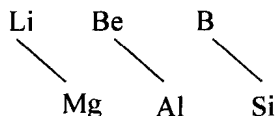
11. 如何证明碱金属氢化物中的氢是带负电的组分? 预测 CaH_2 、 LiH 与水反应的产物。

答 碱金属氢化物与水反应放出 H_2 , 证明氢是带负电的组分。



12. 什么叫对角线规则? 引起 Li-Mg 、 Be-Al 、 B-Si 三对元素性质上相似的原因是什么?

答 第二周期元素 Li 、 Be 、 B 的性质和第三周期处于对角线位置的元素 Mg 、 Al 、 Si 的性质相似, 即对角线规则。



引起 Li-Mg 、 Be-Al 、 B-Si 三对元素性质上相似的原因是它们具有相似的离子势 $\phi = Z/r$ 。

13. 下列每对化合物中, 哪一个在水中的溶解度可能更大?

(1) SrSO_4 与 MgSO_4 (2) NaF 与 NaBF_4

答 根据巴索洛经验规则: 当阴、阳离子电荷绝对值相同时, 阴、阳离子半径相近时生成的盐类溶解度小, 所以 (1) $\text{SrSO}_4 < \text{MgSO}_4$; (2) $\text{NaF} < \text{NaBF}_4$ 。

14. 试从热力学观点定性说明, 为什么碱土金属碳酸盐随着金属元素原子序数的增加, 分解温度升高。

答 碱土金属碳酸盐的热分解:



根据热力学原理, 分解温度 $T = \Delta H / \Delta S$ 。反应的焓变与 MCO_3 和 MO 的晶格能相对大小有关, U 与正、负离子之间的平衡距离 $d(r^+ + r^-)$ 成反比, 而随着 M 原子序数的增加, MCO_3 和 MO 晶格能的差值也随之增大, 因而热分解反应 ΔH 递增; 在反应过程中生成气体, 是一个熵增的反应, 但是热分解反应 ΔS 变化不大, 因此分解温度升高。

15. 求 MgCO_3 与 NH_4Cl 水溶液反应的 K 值, 由此说明 MgCO_3 能否溶于 NH_4Cl 溶液。



$$\begin{aligned}
 K &= \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} \\
 &= \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}][\text{HCO}_3^-][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-][\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} \\
 &= \frac{K_{\text{sp, MgCO}_3}^\ominus \cdot K_{\text{w}}^\ominus}{K_{\text{a}_2}^\ominus \cdot K_{\text{b}}^\ominus} \\
 &= \frac{6.82 \times 10^{-6} \times 10^{-14}}{4.69 \times 10^{-11} \times 1.75 \times 10^{-5}} \\
 &= 8.26 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

从 K 值看,反应的倾向不大。

16. 解释下列事实:

- (1) 尽管锂的电离能比铯大,但 $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\ominus$ 却比 $E_{\text{Cs}^+/\text{Cs}}^\ominus$ 小。
- (2) LiCl 能溶于有机溶剂,而 NaCl 则不溶。
- (3) 为什么 Li^+ 与 Cs^+ 相比,前者在水中有低的迁移率和低的电导性? 这与 Li 的半径特别小是否矛盾?
- (4) 电解熔融的 NaCl 为什么常加入 CaCl_2 ? 试从热力学观点出发加以解释。
- (5) 在 +1 价碱金属阳离子中 Li^+ 有最大的水合能。
- (6) CsI_3 的稳定性高于 NaI_3 。
- (7) 碱土金属熔点比相应碱金属高,硬度大。
- (8) 当悬浮于水中的草酸钙溶液中加入 EDTA 的钠盐时,草酸钙便发生溶解。

答 (1) 因为锂离子半径极小,有效核电荷大,对电子的吸引力大,电子不易失去,即电离能大。但是电极电势衡量的是 $\text{Li}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq})$ 这个过程,包含升华热、电离能、水合热。由于 Li^+ 半径最小,水合能力比 Cs^+ 强,水合热比 Cs^+ 大,部分抵消了 Li 金属的升华热和第一电离能,整个过程 ΔH 值变化在碱金属中是最负的,从而导致 ΔG 较负,因此 $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\ominus$ 比 $E_{\text{Cs}^+/\text{Cs}}^\ominus$ 小。

(2) Li^+ 半径极小,而且电子构型为 2 电子型,极化能力在碱金属离子中最大,具有较强的形成共价键的倾向,因此 LiCl 表现出一定的共价特性,能溶于有机溶剂。而 NaCl 是典型的离子型化合物,因而不溶于有机溶剂。

(3) 因为 Li^+ 的半径最小且为 2 电子构型,有效核电荷大,电场强度就大,可吸引的水分子数多,使 Li^+ 周围携带了较多的水分子,水合半径较大,行动最为缓慢,所以有低的迁移率和低的电导性。这与 Li 的半径特别小不矛盾。

(4) 加入 CaCl_2 可以降低熔点;40% NaCl 和 60% CaCl_2 混合具有最低共熔点。

(5) Li^+ 的半径最小且为 2 电子构型,有效核电荷大,电场强度就大,极性大,

可吸引的水分子能力强,所以有最大的水合能。

(6) I_3^- 属于大阴离子, $r_{Na^+} = 102\text{pm}$, $r_{Cr^+} = 167\text{pm}$ 。因此按照巴索洛经验规则, CsI_3 匹配性较好,稳定性高于 NaI_3 。

(7) 碱土金属有两个价电子,与同周期的碱金属相比,它们的原子半径较小,所形成的金属键比碱金属强得多,因此碱土金属熔点比相应碱金属高,硬度大。

(8) Ca^{2+} 与 EDTA 形成稳定的螯合物,可促使草酸钙电离平衡向电离方向移动,导致草酸钙溶解。

17. 用最简便的方法鉴别下列各组物质:

- (1) $LiCl$ 与 $NaCl$
- (2) CaH_2 与 $CaCl_2$
- (3) $NaOH$ 与 $Ba(OH)_2$
- (4) $CaCO_3$ 与 $Ca(HSO_3)_2$
- (5) $NaNO_3$ 与 $Na_2S_2O_3$
- (6) Li_2CO_3 与 $CsCl$
- (7) $BaSO_4$ 与 $BeSO_4$
- (8) $CaCO_3$ 与 $Ca(HCO_3)_2$

答 (1) 加入 K_2CO_3 溶液,有沉淀的是 $LiCl$ 。

(2) 溶于 H_2O ,有 H_2 放出的是 CaH_2 。

(3) 加入稀硫酸 H_2SO_4 ,有沉淀的是 $Ba(OH)_2$ 。

(4) 溶于水,难溶的是 $CaCO_3$ 。

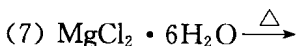
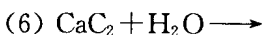
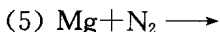
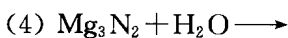
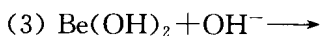
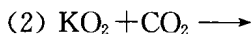
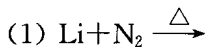
(5) 加入稀 HCl ,有乳黄色或乳白色浑浊且有气体产生的是 $Na_2S_2O_3$ 。

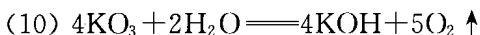
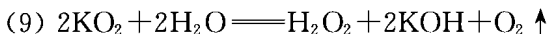
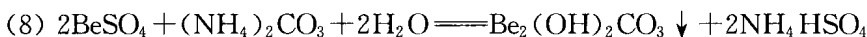
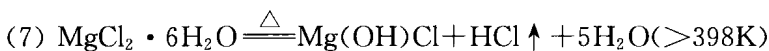
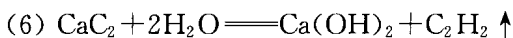
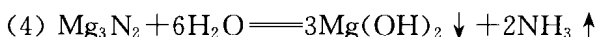
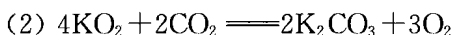
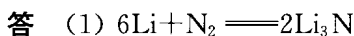
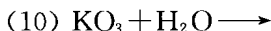
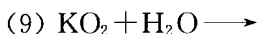
(6) 溶于水,难溶的是 Li_2CO_3 。

(7) 溶于水,难溶的是 $BaSO_4$ 。

(8) 溶于水,难溶的是 $CaCO_3$ 。

18. 完成并配平下列反应方程式:





19. 解释下列现象:

(1) BaCO_3 能溶于 HAc , 而 BaSO_4 则不能溶于 HAc , 但能溶于浓 H_2SO_4 。(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难溶于水, 能溶于 NH_4Cl 溶液, 但不能溶于 NaCl 溶液。(3) LiF 在水中的溶解度比 AgF 小, 而 LiI 在水中的溶解度比 AgI 大。

答 (1) 酸性: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HAc} > \text{H}_2\text{CO}_3$ 。 HAc 能与 BaCO_3 反应放出 CO_2 气体, 有利于反应进行, 因此 BaCO_3 能溶于 HAc , 而 BaSO_4 则不能溶于 HAc 。
 $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$, 产物溶解度较大, 因而能溶解。

(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp}^\ominus 较小, 因此难溶于水。

NH_4Cl 溶液水解显酸性, H^+ 能和碱性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应, 致使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解。

 NaCl 溶液呈中性, 不能溶解 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。(3) $r_{\text{F}^-} = 133\text{pm}$, $r_{\text{I}^-} = 220\text{pm}$, $r_{\text{Li}^+} = 76\text{pm}$, $r_{\text{Ag}^+} = 115\text{pm}$ 。

Li^+ 半径很小, 极化作用强, 因此 LiF 具有一定的共价成分, 而 AgF 为离子型化合物, 因此溶解度较大; AgI 为共价型化合物, 而 LiI 离子半径差别较大, 根据巴索洛经验规则溶解度较大。

20. 某厂的回收溶液中含 SO_4^{2-} 的浓度为 $6.6 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 4.0L 这种回收液中:

(1) 加入 1.0L $0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 溶液, 能否生成沉淀?(2) 生成沉淀后, 残留在溶液中的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 为多少?

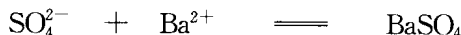
解 (1) 要使溶液有沉淀, 则加入 1.0L $0.010 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 时, 混合的瞬间:
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 6.6 \times 10^{-4} \times 4 \div 5 = 5.3 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.010 \div 5 = 2.0 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}] = 5.3 \times 10^{-4} \times 2.0 \times 10^{-3} = 1.1 \times 10^{-6} > K_{\text{sp}, \text{BaSO}_4}^{\ominus} (1.1 \times 10^{-10})$$

所以有沉淀生成。

(2) 生成沉淀后, 设残留在溶液中的 SO_4^{2-} 为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;



$$\text{起始}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 5.3 \times 10^{-4} \quad 2.0 \times 10^{-3}$$

$$\text{残余}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad x \quad 2.0 \times 10^{-3} - (5.3 \times 10^{-4} - x) \approx 1.5 \times 10^{-3}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-3} x = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 7.3 \times 10^{-8}$$

残留在溶液中的 SO_4^{2-} 浓度为 $7.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

21. Li^+ 和 I^- 的鲍林半径分别为 60pm 和 216pm, 在 LiI 晶体中测得的原子间距离为 302.5pm。这比两离子半径之和大得多, 试加以解释。预测 LiI 在水中的溶解度大小。

答 Li^+ 和 I^- 的鲍林半径相差较大, 在晶体中正、负离子不能完全紧密接触, 正、负离子间具有一定的空隙, 因此晶体中测得的原子间距离比两离子半径之和大得多。

LiI 在水中的溶解度大, 由巴索洛经验规则知, 大阳离子和小阴离子或是小阳离子和大阴离子之间半径大小严重不匹配, 该盐易溶于水。

22. 白云石的化学组成为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 。当加热分解时有 CO_2 、氧化物和碳酸盐生成, 哪一种金属形成氧化物, 哪一种金属形成碳酸盐, 为什么?

答 由极化能力可知, 碳酸盐的热稳定性: $\text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3$ 。

由离子键键能可知, 氧化物的热稳定性: $\text{MgO} > \text{CaO}$ 。

所以白云石热分解产物应该是 MgO 和 CaCO_3 (当温度高于 CaCO_3 分解温度 1173K 时, 产物应为 CaO 和 MgO)。

23. 试预测 K^+ 和 Na^+ 哪一个更有利于与 18-冠-6 形成配合物, 为什么?

答 K^+ 更有利于与 18-冠-6 形成配合物。因为通常金属离子的直径略小于冠醚内腔的直径, 金属离子恰好能进入孔腔内, 使配体与金属离子间的吸引力较强, 稳定性较高。

$$d_{\text{K}^+} = 276 \text{ pm}, d_{\text{Na}^+} = 204 \text{ pm}, d_{18\text{-冠-6}} = 260 \sim 320 \text{ pm}.$$

24. 心脏起搏器电源有哪些特殊要求? 锂电池能否符合?

答 特殊要求主要有比能量高、有宽广的温度使用范围、放电电压平稳、体积小、无电解液渗漏、使用寿命长。锂电池具有电压高、比能量高、比功率大、寿命长、质量轻的特点, 所以基本符合。