



普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

中级无机化学 学习指导

王明召 主编



Higher Education Press
高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材配

中级无机化学学习指导

王明召 主编

高等教育出版社

内容提要

本书为朱文祥教授编写的普通高等教育“十五”国家级规划教材《中级无机化学》的配套学习辅导材料。与教材同步,全书共分十二章,内容分别为酸碱理论与非水溶液化学、分子的对称性与分子结构、配位化学、有机金属化合物、原子簇化合物、固体无机化学、元素与元素性质的周期性、过渡元素、稀土元素、核化学、锕系元素、生物无机化学、无机化学研究前沿。每章由内容要点、例题、习题解答、补充习题及解答四部分组成,其中习题解答是对教材中的习题所做的解答。本书旨在帮助学生在中级水平上理解和掌握现代无机化学的概念、理论和方法,帮助学生运用各化学专业前导基础课程的基础理论和专业知识解决无机化学中的一些较深层次的理论问题,培养学生应用无机化学知识以及其他前导课程知识解决实际问题的能力。

本书读者对象为高等院校化学专业高年级学生,本书也可供讲授中级无机化学课程的教师 and 有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

中级无机化学学习指导 / 王明召主编. — 北京: 高等教育出版社, 2007.5

ISBN 978-7-04-021221-1

I. 中... II. 王... 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 (2007) 第 048006 号

策划编辑 鲍浩波 责任编辑 董淑静 封面设计 于文燕 责任绘图 尹文军
版式设计 马静如 责任校对 王效珍 责任印制 陈伟光

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 100011
总 机 010 - 58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京宝旺印务有限公司

开 本 787 × 960 1/16
印 张 12.25
字 数 220 000

购书热线 010 - 58581118
免费咨询 800 - 810 - 0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2007 年 5 月第 1 版
印 次 2007 年 5 月第 1 次印刷
定 价 13.40 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 21221-00

前 言

本书是为配合普通高等教育“十五”国家级规划教材《中级无机化学》(朱文祥编,高等教育出版社)的使用而编写的。希望本书能够有助于使用《中级无机化学》教材的教师的教学和学生的学习,也为自学中级无机化学者提供方便。

北京师范大学化学学院无机化学研究所(原化学系无机化学教研室)自1982年开设中级无机化学课程以来,不断总结提炼教学所长和辅助材料,为提高教学效果打下基础。编者在整理多年的教学经验和自用习题答案的基础上,出版了这本学习指导书,供广大师生参考。

本书章节按照《中级无机化学》的内容构架设置。每章由四部分组成:内容要点,明确应掌握的基本概念、定义、重要定理和常用公式,扼要归纳基本理论与方法之间的联系及难点、重点,以方便读者把握学习要点;例题,给出典型的解题思路;习题解答,解答教材中的全部习题,以解题方式体现教学内容的要求;补充习题及解答,经过仔细筛选,对各章习题进行具有一定深度和广度的扩展,供学生选用。

本书的编写得到北京师范大学化学学院的关心和指导,院教学指导委员会主任刘正平教授对本书的编写工作给予了大力支持。本书主编为王明召副教授,魏朔博士编写了第六、九、十、十二章,延玺副教授参加了部分内容的编写。全书由王明召副教授加工、修改、补充完稿。朱文祥教授对全书进行了审核。北京师范大学化学学院的研究生李海平、刘琼、徐小燕、陈希参与了本书的讨论和修改,付出了艰辛的劳动。高等教育出版社对本书的出版十分重视,鲍浩波编辑为本书的出版给予了细致的指导。在此,向所有关心和支持本书编写、出版的单位和同仁致以诚挚的谢意!

由于水平有限,书中一定会存在不少缺点,恳请广大读者批评指正。

编者

2006年12月

目 录

第一章 酸碱理论与非水溶液化学	1
内容要点	1
例题	3
习题解答	4
补充习题及解答	7
第二章 分子的对称性与分子结构	13
内容要点	13
例题	15
习题解答	17
补充习题及解答	24
第三章 配位化学	32
内容要点	32
例题	34
习题解答	35
补充习题及解答	47
第四章 有机金属化合物	51
内容要点	51
例题	52
习题解答	52
补充习题及解答	61
第五章 原子簇化合物	64
内容要点	64
例题	66
习题解答	68
补充习题及解答	73
第六章 固体无机化学	79
内容要点	79
例题	81
习题解答	84

补充习题及解答	92
第七章 元素与元素性质的周期性	97
内容要点	97
例题	99
习题解答	100
补充习题及解答	104
第八章 过渡元素	111
内容要点	111
例题	114
习题解答	115
补充习题及解答	126
第九章 稀土元素	132
内容要点	132
例题	134
习题解答	135
补充习题及解答	141
第十章 核化学 镧系元素	145
内容要点	145
例题	147
习题解答	148
补充习题及解答	153
第十一章 生物无机化学	156
内容要点	156
例题	157
习题解答	157
补充习题及解答	162
第十二章 无机化学研究前沿	165
内容要点	165
例题	166
习题解答	168
补充习题及解答	171
附录 常用特征标表	175

第一章 酸碱理论与非水溶液化学

【内容要点】

1. 酸碱概念

水-离子理论:在水溶液中产生氢离子(H^+)的物质为酸,在水溶液中产生氢氧离子(OH^-)的物质为碱。酸碱中和反应就是 H^+ 和 OH^- 结合生成水分子的反应。

质子理论:能释放质子的物种为酸,能结合质子的物种为碱。彼此只相差一个质子的酸和碱称为共轭酸碱对。酸碱中和反应就是两个共轭酸碱对之间的质子传递过程。

溶剂体系理论:在溶剂中产生(或通过反应生成)该溶剂的特征阳离子的溶质为酸,在溶剂中产生(或通过反应生成)该溶剂的特征阴离子的溶质为碱。

路易斯酸碱理论(电子理论):能接受电子对的物种为酸,能提供电子对的物种为碱。酸碱反应是碱提供的电子对与酸生成配位键的反应。路易斯酸的主要类型为:含有可用于成键的价轨道的金属阳离子、含有价壳层未充满的原子的化合物、具有极性双键的分子、含有价壳层可扩展的原子的化合物。路易斯碱的主要类型为:阴离子、具有孤对电子的中性分子、含有碳-碳双键和三键的分子。

氧负离子理论:酸为氧负离子 O^{2-} 接受体,碱为氧负离子 O^{2-} 给予体,二者存在共轭关系。酸性氧化物与碱性氧化物的反应即酸碱反应。

2. 酸碱强度

(1) HX 酸 $H-X$ 键的极性越大, H^+ 越易解离; $H-X$ 键越弱, H^+ 越易解离;酸根 X^- 越稳定,其结合 H^+ 重新生成共轭酸的趋势越小,酸的强度就越大。

(2) 二元氢化物 气态二元氢化物酸强度的变化规律:同一族从上到下酸强度逐渐增大;同一周期从左到右酸强度缓慢增大。

二元氢化物在水溶液中酸强度的变化规律:同一族从上到下酸性增强;同一周期从左到右酸性显著增强。只有 VI A 和 VII A 族元素的氢化物在水溶液中才表现出有实际意义的酸性。

(3) 含氧酸 无机含氧酸(碱) ROH 的酸强度由 R 的特性决定。R 代表非金属原子或多原子取代基。

R 氧化态相同时,因为同族元素的电负性从上到下减弱,所以酸强度从上到下减小,碱强度从上到下增大。

R 氧化态不同时,含有非羟基氧原子的酸以通式 $\text{RO}_m(\text{OH})_n$ 表示。Pauling 提出酸强度规则: $\text{p}K_{\text{a}_1} = 7 - 5m$ 。 $m=0$, 极弱酸 ($\text{p}K_{\text{a}} \geq 7$); $m=1$, 弱酸 ($\text{p}K_{\text{a}} \approx 2$); $m=2$, 强酸 ($\text{p}K_{\text{a}} \approx -3$); $m=3$, 极强酸 ($\text{p}K_{\text{a}} \approx -8$)。

(4) 硬软酸碱理论 (HSAB 理论) 硬软酸碱理论认为:硬酸趋向于与硬碱形成稳定的配合物,软酸趋向于与软碱形成稳定的配合物。

硬酸金属离子包括第 1, 第 2, 第 3, 第 13 族金属离子和 Ln^{3+} , An^{3+} 以及高氧化态 d 区过渡金属离子,其特点为离子势 Z_{eff}/r 高,不易被极化。软酸金属离子包括较低氧化态的过渡金属离子和重过渡金属离子,其特点为 Z_{eff}/r 低,易被极化变形。介于硬酸和软酸之间的物种为交界酸。

与硬酸能形成稳定配合物的碱为硬碱,包括含 O, N, F 配位原子的配体,其特点为电负性大,把持价电子能力强,半径小,不易被极化。与软酸能形成稳定配合物的碱为软碱,包括含 P, As, S, I 配位原子以及含有 π 键的配体,其特点为电负性小,把持价电子能力差,半径大,易被极化。介于硬碱与软碱之间的配体称为交界碱。

(5) 超酸 酸强度超过 100% H_2SO_4 (H_0 为 -11.9) 的酸或酸性介质为超酸(或超强酸)。超酸具有极高的酸度(比一般无机酸强 $10^6 \sim 10^{10}$ 倍),需要用酸度函数 H_0 来衡量其酸度。酸度函数的定义: $H_0 = -\lg[\text{H}^+] = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \lg\{[\text{BH}^+]/[\text{B}]\}$, B 为弱碱指示剂。

3. 非水溶液化学

(1) 酸性溶剂 纯硫酸,发生自解离: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ 。可使许多含氧、含氮化合物质子化,使水、醇、醚、酮、硝基化合物以及砷都显碱性。水中的弱酸醋酸与强酸硝酸在硫酸中均表现为碱。

液态氟化氢,发生自解离: $3\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$ 。只有很强的路易斯酸(例如五氟化锑)才能在氟化氢中表现出酸性。

醋酸,发生自解离: $2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 。所有在水中被拉平为强碱的物质在醋酸中都被拉平为强碱。

(2) 碱性溶剂 液氨,发生自电离: $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ 。在水中为弱酸的某些物质(如醋酸)在液氨中变成强酸,某些在水中根本不显酸性的物质(如尿素)可在液氨中表现为弱酸。在水中的碱性物种,在液氨中或者不溶解,或者表现为弱碱,只有极强的碱才能表现为强碱。

(3) 非质子传递溶剂 非质子传递溶剂不产生溶剂化质子,不参与质子的传递,包括 BrF_3 , SO_2 等无机化合物和烃及其衍生物, THF, CH_3CN , DMF, DMSO 等有机化合物。

(4) 氨化电子 碱金属和其他电正性金属能溶解于液氨中,形成一种介稳定的金属氨溶液,其中含有氨化电子和氨化金属离子。氨化电子非常活泼,具有很强的还原性。

【例题】

例题 1 下列化合物中哪些是路易斯酸? 哪些是路易斯碱?

PH_3 , BeCl_2 , CO_2 , CO , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2

解: 路易斯酸 $\text{BeCl}_2, \text{CO}_2, \text{Hg}(\text{NO}_3)_2, \text{SnCl}_2$ 中心原子可接受电子对
 CO π^* 轨道可接受反馈电子
 路易斯碱 $\text{PH}_3, \text{CO}, \text{SnCl}_2$ 可提供电子对

例题 2 氨在醋酸中发生什么反应?

解: $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
 碱1 酸2 酸1 碱2

例题 3 下列各对物质中哪一个酸性较强? 说明理由。

(1) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

(2) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

(3) $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ge}(\text{OH})_4$

(4) HClO_3 和 HClO_4

(5) H_2CrO_4 和 HMnO_4

(6) H_3PO_4 和 H_2SO_4

解: (1) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 前者酸性较强, 因为前者中心离子电荷较高, 对 O 的吸引能力较强, H^+ 较易解离。

(2) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (3) $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Ge}(\text{OH})_4$, 均为前者酸性较强, 因为前者中心离子半径较小, 离子势较大, 对 O—H 键的极化能力较强, H^+ 较易解离。

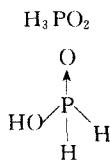
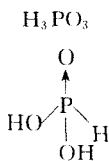
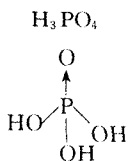
(4) HClO_3 和 HClO_4 , (5) H_2CrO_4 和 HMnO_4 和 (6) H_3PO_4 和 H_2SO_4 , 均为后者酸性较强, 因为后者非羟基氧原子较多, 对 O—H 键的极化能力较强, H^+ 较易解离。

例题 4 应用 Pauling 规则:

(1) 判断 H_3PO_4 ($\text{pK}_a = 2.12$), H_3PO_3 ($\text{pK}_a = 1.80$) 和 H_3PO_2 ($\text{pK}_a = 2.0$) 的结构;

(2) 粗略估计 H_3PO_4 , H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 的 pK_a 值。

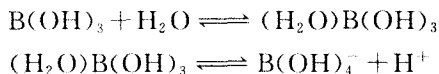
解: (1) 根据 pK_a 值均为 2 左右判断, 3 个分子都应该具有 1 个非羟基氧原子, 因此其结构应分别为



(2) H_3PO_4 : 1 个非羟基氧原子, $\text{p}K_{\text{a}}$ 值约为 2; H_2PO_4^- : $\text{p}K_{\text{a}}$ 值增加 5, 约为 7; HPO_4^{2-} : $\text{p}K_{\text{a}}$ 约为 12。

例题 5 硼酸(H_3BO_3)是一种很弱的酸, 它是如何解离的? 请用酸碱理论解释其酸性。

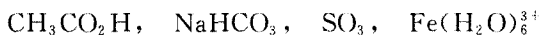
解: H_3BO_3 不能断裂 O—H 键直接释放出质子 H^+ , 而是按如下方式水解并解离而显出酸性。



根据路易斯酸碱理论, 硼酸接受 OH^- 提供的 1 对电子形成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 因此是酸。根据质子理论和水—离子理论, $(\text{H}_2\text{O})\text{B}(\text{OH})_3$ 释放出 1 个 H^+ , 为一元酸。

【习题解答】

1.1 试分别用不同的酸碱理论来说明下列物质水溶液的酸碱性:



解: 因为 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ (水—离子理论和质子理论: 解离出 H^+), 或 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (溶剂体系理论: 生成溶剂的特征阳离子), 所以 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 水溶液显酸性。

因为 $\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ (水—离子理论: 解离出 OH^- ; 或溶剂体系理论: 生成溶剂的特征阴离子), 所以 NaHCO_3 水溶液显碱性。

因为 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ (水—离子理论和质子理论: 解离出 H^+), 或 $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ (溶剂体系理论: 生成溶剂的特征阳离子), 所以 SO_3 水溶液显酸性。

因为 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} + \text{H}^+$ (水—离子理论和质子理论: 解离出 H^+), 或 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ (溶剂体系理论: 生成溶剂的特征阳离子), 所以 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 水溶液显酸性。

1.2 举例说明什么叫“拉平”效应? 什么叫“区分”效应?

解: 在水中, 任何实验都不能反映出 HBr 和 HI 哪个酸性更强, 即水不能区

分 HBr 和 HI 的相对强度,因此称水“拉平”了所有的强酸,水对强酸具有“拉平”效应。

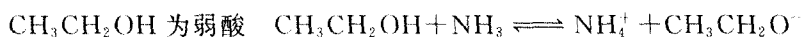
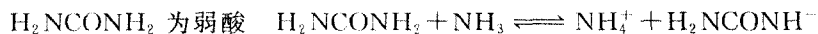
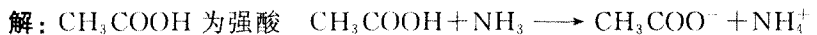
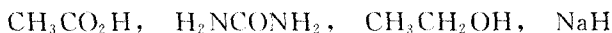
在醋酸中,大部分强酸变成了弱酸,通过测定电导率可明显地显示出它们酸度的差别,因此称醋酸对它们具有“区分”效应。

1.3 排出下列各酸在醋酸中的酸强度次序,并指出其中哪些是超酸?

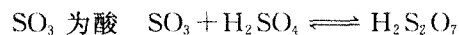
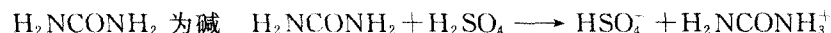
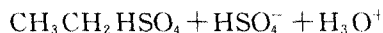
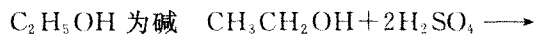
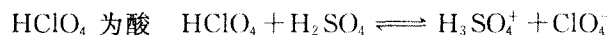
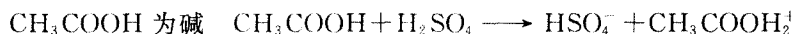
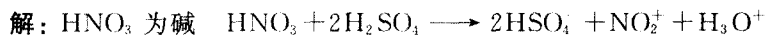


其中, $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HF}, \text{HClO}_4$ 为超酸。

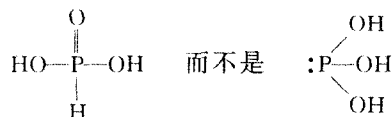
1.4 指出下列物质在液氨中的酸碱行为(写出反应方程式):



1.5 指出下列物质在 100% H_2SO_4 中的酸碱行为(写出反应方程式):



1.6 如何判断亚磷酸的结构是



解: 根据 Pauling 规则, 左边结构中 $m=1$, 应 $\text{p}K_a \approx 2$; 右边结构中 $m=0$, 应 $\text{p}K_a \geq 7$ 。已知亚磷酸的 $\text{p}K_1 \approx 1.3$, 所以其结构为左式而不是右式。

1.7 按水溶液酸度增加的顺序排列下列各物种:

HSO_4^- , H_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_4SiO_4 , HSeO_4^- , NH_3 , AsH_3

解: $\text{NH}_3 < \text{AsH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{HSeO}_4^- < \text{HSO}_4^- < \text{H}_3\text{O}^+$ 。

1.8 写出下列各反应的方程式:

- (1) 在液氨中,氨基钾与苯胺作用。
- (2) 往浓 H_2SO_4 - HNO_3 体系中通入 HCl 气体生成 NO_2Cl 。
- (3) 硼酸溶解于硫酸中。

解: (1) $\text{KNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{l})} \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NKH}$

(2) 因为 $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^- + \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+$

所以 $2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

(3) $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_4\text{BO}_3^+ + \text{HSO}_4^-$

1.9 在液氨中,铵离子的浓度是多大?

解: 纯液氨自解离 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-, K = 1.0 \times 10^{-33}$

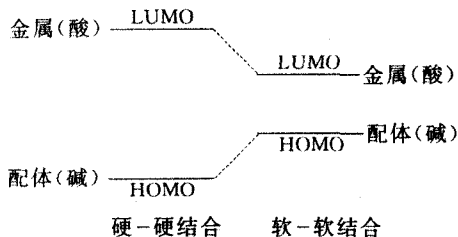
$$[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 1.0 \times 10^{-33}$$

$$[\text{NH}_4^+] = (1.0 \times 10^{-33})^{1/2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.16 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.10 什么是硬软酸碱理论? 试从化学键角度解释这种现象。

解: 硬软酸碱理论: 硬酸趋向于与硬碱形成稳定的配合物, 而软酸趋向于与软碱形成稳定的配合物。

根据前线分子轨道理论, 酸是电子对接受体, 它的反应性主要决定于它的 LUMO(最低空分子轨道); 碱是电子对给予体, 它的反应性主要决定于它的 HOMO(最高占据分子轨道)。由于硬酸具有高能量的电子接受轨道 LUMO, 而硬碱具有低能量的电子给予轨道 HOMO, 即它们前线轨道的能量差比较大, 因此硬酸与硬碱之间主要以静电作用而相互吸引生成稳定配合物。与此相反, 软酸具有能量较低的 LUMO, 软碱具有能量较高的 HOMO, 即它们前线轨道的能量差比较小, 因此软酸与软碱的 LUMO 和 HOMO 能发生较大重叠, 二者主要通过共价键而形成稳定配合物。



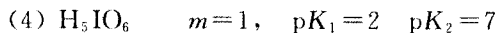
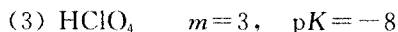
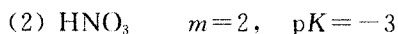
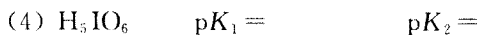
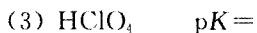
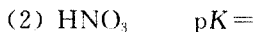
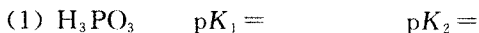
1.11 指出下列各物种的共轭碱或共轭酸:



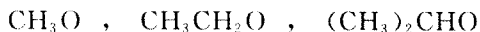
解:

物种	共轭碱	共轭酸
NH_3	NH_2^-	NH_4^+
NH_2^-	NH^{2-}	NH_3
NH^{2-}	N^{3-}	NH_2^-
H_2O	OH^-	H_3O^+
HI	I^-	

1.12 粗略估计下述各酸的 pK_a 值:



1.13 预言下列化合物的碱性强度,并说明理由:



解: (1) 对于气态物质,通过比较 ΔH 值可知,因为电子弛豫能依次增大,所以碱性为 $\text{CH}_3\text{O}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$ 。

(2) 对于常温常压下的稳定液态,由于斥电子效应为 $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 即酸性为 $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 所以碱性为 $\text{CH}_3\text{O}^- < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- < (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$ 。

1.14 下列化合物中哪一种更强的路易斯酸? 说明理由。



解: (1) CH_3 为斥电子基团,并且超共轭程度 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 大于 Cl_3B 和 F_3B , 所以 $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 中 B 的缺电子性减弱较多,酸性比 Cl_3B 和 F_3B 弱; (2) 吸电子基团 F 的吸电子能力比 Cl 强,使 B 的缺电子性更严重,故 F_3B 的路易斯酸性比 Cl_3B 强。所以 F_3B 是更强的路易斯酸。

【补充习题及解答】

1. 写出下列酸的共轭碱的化学式: (a) HCN , (b) HCO_3^- , (c) N_2H_5^+ ,

(d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (e) HNO_3 。

解: 共轭碱是由酸失去一个质子而得到。

(a) CN^- , (b) CO_3^{2-} , (c) N_2H_4 , (d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (失去的是与电负性较大的氧相连的质子), (e) NO_3^- 。

2. 写出下列碱的共轭酸的化学式: (a) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, (b) HCO_3^- , (c) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, (d) N_2H_5^+ , (e) OH^- 。

解: 共轭酸是由碱获得一个质子而得到。

(a) $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$, 质子由羧基氧获得。(b) H_2CO_3 和 (e) H_2O , 质子由氧获得。(c) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ 和 (d) $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, 质子由氮获得。

3. 按质子理论判断下列物质在水溶液中哪些是酸, 哪些是碱, 哪些既是酸又是碱。

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, HS^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , NH_3 , HSO_4^- , NO_2^- , HCl , Ac^- , OH^- , H_2O 。

解: 酸 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, HCl

碱 CO_3^{2-} , NH_3 , NO_2^- , Ac^- , OH^-

既是酸又是碱 HS^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , H_2O

4. 应用经典酸碱理论、质子理论和电子理论分别说明 NH_3 是碱。

解: NH_3 在水中的反应为



根据经典酸碱理论: NH_3 在水中能放出 OH^- , 所以 NH_3 是碱。

根据质子理论: NH_3 在水中能接受质子 H^+ 生成 NH_4^+ , 所以 NH_3 是碱。

根据电子理论: NH_3 能提供一对电子给接受体 (H_2O 中的 H^+), 所以 NH_3 是碱。

5. 请指出 H_2CO_3 , H_3BO_3 , HClO , HClO_3 , HNO_3 和 H_2SO_3 的酸性强弱程度。

解: 根据 Pauling 规则, H_2CO_3 和 H_2SO_3 : $m=1$, 弱酸; H_3BO_3 和 HClO : $m=0$, 很弱的酸; HClO_3 和 HNO_3 : $m=2$, 强酸。

6. HAc 在下列哪种溶剂中解离常数最大? 在何种溶剂中解离常数最小, 为什么?

(1) 液氨; (2) 液态氢氟酸; (3) 水

解: HAc 在液氨中的解离常数最大, 在液态氢氟酸中的解离常数最小。因为液氨是碱性溶剂, 结合质子的能力最强, 使 HAc 的解离程度最大; 液态氢氟酸是酸性溶剂, 并且酸性比水强, 结合质子的能力最弱, 使 HAc 的解离程度最小。

7. 试从硬软酸碱理论说明以下事实:

- (1) HF 较 HI 稳定;
- (2) AgI 溶解度小于 AgF;
- (3) 天然铜矿多为硫化物而不是氧化物。

解: (1) 由于 H^+ 是硬酸, F^- 是硬碱, I^- 是软碱, 所以硬酸-硬碱结合的 HF 较硬酸-软碱结合的 HI 稳定。

(2) AgI 属于软酸-软碱结合, 而 AgF 属于软酸-硬碱结合, 故前者较后者难溶。

(3) 因为 $Cu(I, II)-S^{2-}$ 为软酸-软碱结合, 而 $Cu(I, II)-O^{2-}$ 为软酸-硬碱结合, 所以天然铜矿多以较为稳定的硫化物而不是以较不稳定的氧化物形式存在。

8. 苯胺($C_6H_5NH_2$)在水溶液中是一种弱碱。请给出一种溶剂, 使苯胺在此溶剂中成为强碱。

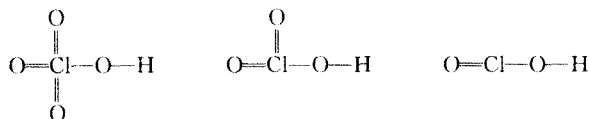
解: 很明显, 这种溶剂的酸性应该比水的酸性强。醋酸的酸性比水强, 在醋酸溶剂中苯胺成为强碱, 还有许多其他酸性溶剂也具有这种作用。

9. (1) 试解释为什么从 $HClO_4$, $HClO_3$ 到 $HClO_2$ 酸性依次减弱。

(2) 试写出 ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^- 碱性的相对强度。

(3) 请根据(1)的结论解释为什么 H_3PO_4 , H_3PO_3 和 H_3PO_2 的酸强度差别很小。

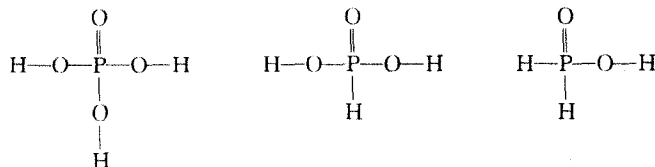
解: (1) 3 种物质的结构如下。



由于氧的电负性比氯强, 非羟基氧都倾向于从氯夺得电子, 使氯对羟基氧的吸引力增强, 从而削弱 O—H 键, 增大质子解离趋势。含氧酸中非羟基氧的个数越多, O—H 键被削弱的程度越大, 质子的解离趋势也就越大。 $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$ 中非羟基氧的个数依次减少, 因此酸性依次减弱。

(2) 共轭酸越强, 其共轭碱越弱。由于 $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ 的酸性依次增强, 因此相应共轭碱 ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- 的碱性依次减弱。

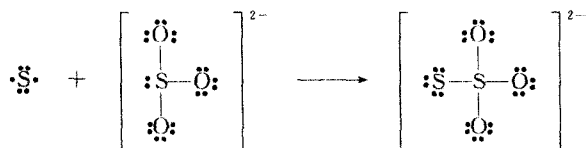
(3) H_3PO_4 , H_3PO_3 和 H_3PO_2 的结构如下:



3 个分子的酸性来自于 O—H 键的电离。P 和 H 的电负性相差不多, P—H 键既没有电离趋势也不会影响 O—H 键的电离。由于 3 个分子都含有相同的非羟基氧原子数目, 根据(1)可知 O—H 键的电离程度应该没有显著区别, 即酸性非常接近。

10. 试以路易斯酸碱理论阐述由 SO_3^{2-} 和 S 形成 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的机理。

解: 硫原子是缺电子原子, 可以作为酸。 SO_3^{2-} 中的硫原子具有八隅体的结构, 带有孤对电子, 可以作为碱。因此 SO_3^{2-} 和 S 可以通过 1 条 S—S 配位键相连, 形成 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。

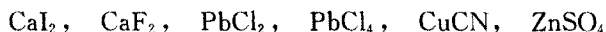


11. 在有机化合物的燃烧分析中, 固体 NaOH 用于吸收来自燃烧气体的 CO_2 。试以路易斯酸碱理论说明该反应。

解: OH^- 离子中的氧含有 3 对孤对电子, 是路易斯碱。在 CO_2 中 C 为 sp 杂化, 当 C 改变杂化方式为 sp^2 杂化时, 1 条空 sp^2 轨道可用来接受碱的电子对, 因此 CO_2 可作为路易斯酸与 OH^- 反应生成 HCO_3^- 。



12. 根据硬软酸碱理论, 判断下列化合物哪些易溶于水。



解: $\text{CaI}_2, \text{CaF}_2, \text{PbCl}_2, \text{PbCl}_4, \text{CuCN}, \text{ZnSO}_4$

硬软	硬硬	交硬	硬硬	软软	交硬
较易溶	难溶	较易溶	难溶	难溶	较易溶

13. 根据拉平效应判断水溶液中的碱 $\text{CO}_3^{2-}, \text{O}_2^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$ 中:

- (1) 哪些碱性太强以致无法用实验研究?
- (2) 哪些碱性太弱以致无法用实验研究?
- (3) 哪些可直接测定其强度?

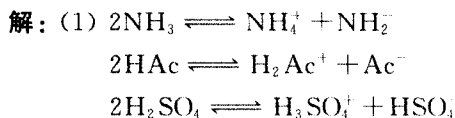
解: (1) 在水中, O_2^{2-} 的碱性太强以致无法用实验研究。

(2) 在水中, ClO_4^- 和 NO_3^- 的碱性太弱以致无法用实验研究。

(3) 在水中, CO_3^{2-} 可直接测定其强度。

14. 有下列三种溶剂: 液氨、醋酸和硫酸。

- (1) 写出每种纯溶剂的解离方程式。
 (2) 醋酸在液氨和硫酸溶剂中是以何种形式存在? 请写出方程式。
 (3) 上述溶液相对于纯溶剂而言是酸性溶液还是碱性溶液?



- (2) 醋酸在液氨中以 Ac^- 形式存在:



醋酸在 H_2SO_4 中以 H_2Ac^+ 形式存在:



(3) 醋酸的液氨溶液是酸性溶液, 因为生成了溶剂 NH_3 的特征阳离子 NH_4^+ 。

醋酸的硫酸溶液是碱性溶液, 因为生成了溶剂 H_2SO_4 的特征阴离子 HSO_4^- 。

15. 根据酸碱质子理论, 已知酸碱反应:



- (1) 指出该反应中的共轭酸碱对。
 (2) 证明共轭酸碱对的酸常数 K_a 和碱常数 K_b 之积等于 K_w 。

解: (1) HA (共轭酸) —— A^- (共轭碱)

H_3O^+ (共轭酸) —— H_2O (共轭碱)



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



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

16. 在冰醋酸溶剂中进行的反应 $\text{HCl} + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ac}^+ + \text{Cl}^-$ 的平衡常数为 2.8×10^{-9} , 醋酸自解离反应 $\text{HAc} + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ac}^+ + \text{Ac}^-$ 的离子积为 3.6×10^{-15} 。试计算含有 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的醋酸溶液中 HCl , H_2Ac^+ , Cl^- 和 Ac^- 的浓度。