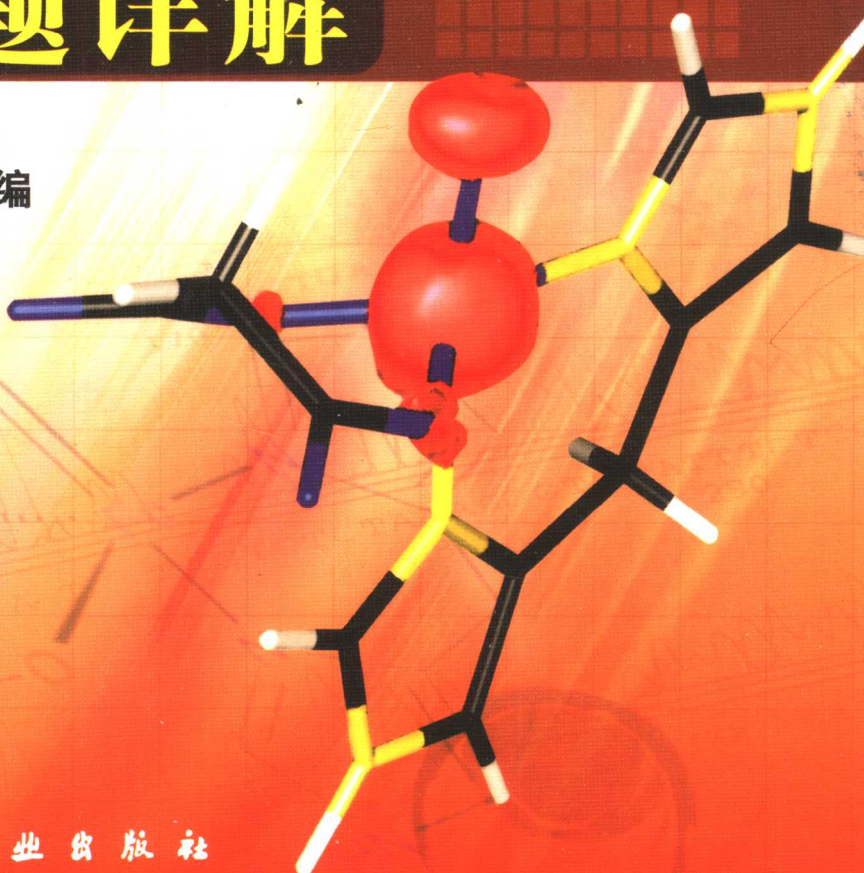


高等学校教学用书

无机与 分析化学

习题详解

俞斌 主编



化学工业出版社

高等学校教学用书

无机与分析化学习题详解

俞 斌 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

无机与分析化学习题详解/俞斌主编. —北京: 化学工业出版社, 2007. 7

高等学校教学用书

ISBN 978-7-122-00344-7

I. 无… II. 俞… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料②分析化学-高等学校-教学参考资料 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 062194 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 李姿娇

责任校对: 战河红

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 291 千字 2007 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是《无机与分析化学教程》(第二版)的配套用书。编写本书的目的是为了从解题的角度帮助学生更好地掌握无机与分析化学的基本概念、基础理论、基本知识和基本技能。

全书分为两部分。第一部分是《无机与分析化学教程》(第二版)各章的习题和详细解题过程。无机与分析化学这门课的学时比较少,讲课的速度比较快,很少有专门的学时详细地讲解习题。有相当数量的学生听课时感觉不错,但一拿到习题却感觉茫然。究其原因,无非有二:一是基本概念没有掌握到位或不能举一反三;二是习题训练较少,不能很好地巩固、熟悉、应用基本概念、基础理论和基本知识。对于第一部分的习题,本书的处理方法不是像有些教材和习题集那样,只简单地给出答案;而是对每道题都进行详细的分析,找出解题思路,逐步列出解题过程。可以说,本书相当于一本习题课的教材和教师的参考书,它集教材与学习指导书的功能于一体。

第二部分是综合练习及其解答部分。为编写这部分内容,编者参阅了许多同类或相关的书籍、文献资料,从中选取了一些有意义的、适合非化学专业(如化工、材料、生化、制药、食品、轻工、环境、安全等专业)要求的、水平和难度适中或稍有难度的题;同时也开动脑筋,编写了一些有点难度和有专业实际背景的题。对这些题的解题过程也力求详尽。例如,对一个四选一的选择题或简单的填空题,一般都会列出不可选答案的理由和所选正确答案的理论或实验依据。许多题的讲解涉及最基本的知识,相信这对掌握和巩固基本概念、基础理论和基本知识将大有裨益。

针对大部分学生写作水平、表达能力较差的实际情况,书中对论述题也给出了详细的论述过程。另外,针对大部分学生不太重视计算结果、只重视列出公式的问题,书中选编了相当数量的计算题,并详细介绍了运算过程和简化计算的技巧,使计算简单、准确。

为尽力提高学生的素质,本书在编写中还应用了其他方面的知识。例如,逻辑学上有“正定理正确,逆否定理也一定正确”、“逆定理正确,否定理也一定正确”等逻辑原理,根据这些原理,一次可否定两个供选答案,从而达到提高学生解题速度的目的。

本书由俞斌主编,负责全书习题的选择和统稿工作,并与高旭升合作详解第一部分。参加第二部分编写工作的有:杨雪莹(第1章、第8章)、刘宝春(第2章、第10章)、高旭升(第6章)、吕志芳(第4章、第7章)、陈晓君(第11章、第13章、第14章)、庄伶华(第3章、第12章)、边敏(第9章、第15章)、俞斌(第5章)。

由于编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,恳请读者和同行不吝赐教。

编 者

2007年1月于南京

目 录

第一部分 《无机与分析化学教程》(第二版) 习题	1
第 1 章 绪论与数据处理	1
第 2 章 原子结构	1
第 3 章 化学键与分子结构	3
第 4 章 晶体结构	4
第 5 章 化学平衡	5
第 6 章 酸碱平衡及酸碱滴定法	8
第 7 章 配位化学与配位滴定法	10
第 8 章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	12
第 9 章 沉淀平衡及其在分析中的应用	15
第 10 章 s 区元素	17
第 11 章 p 区元素	18
第 12 章 d 区元素	19
第 13 章 ds 区元素	21
第 14 章 f 区元素	22
第 15 章 化学中的分离方法	22
习题解答	23
第 1 章 绪论与数据处理	23
第 2 章 原子结构	24
第 3 章 化学键与分子结构	26
第 4 章 晶体结构	28
第 5 章 化学平衡	30
第 6 章 酸碱平衡及酸碱滴定法	33
第 7 章 配位化学与配位滴定法	39
第 8 章 氧化还原平衡与氧化还原滴定法	45
第 9 章 沉淀平衡及其在分析中的应用	51
第 10 章 s 区元素	56
第 11 章 p 区元素	58
第 12 章 d 区元素	60
第 13 章 ds 区元素	63
第 14 章 f 区元素	64
第 15 章 化学中的分离方法	65
第二部分 综合练习题	68
第 1 章 绪论与数据处理	68
第 2 章 原子结构	70

第 3 章	化学键与分子结构	73
第 4 章	晶体结构	76
第 5 章	化学平衡	78
第 6 章	酸碱平衡及酸碱滴定法	85
第 7 章	配位化学与配位滴定法	89
第 8 章	氧化还原平衡与氧化还原滴定法	93
第 9 章	沉淀平衡及其在分析中的应用	98
第 10 章	s 区元素	101
第 11 章	p 区元素	104
第 12 章	d 区元素	108
第 13 章	ds 区元素	111
第 14 章	f 区元素	112
第 15 章	化学中的分离方法	113
综合练习题解答		116
第 1 章	绪论与数据处理	116
第 2 章	原子结构	118
第 3 章	化学键与分子结构	121
第 4 章	晶体结构	126
第 5 章	化学平衡	128
第 6 章	酸碱平衡及酸碱滴定法	140
第 7 章	配位化学与配位滴定法	147
第 8 章	氧化还原平衡与氧化还原滴定法	153
第 9 章	沉淀平衡及其在分析中的应用	160
第 10 章	s 区元素	166
第 11 章	p 区元素	169
第 12 章	d 区元素	174
第 13 章	ds 区元素	177
第 14 章	f 区元素	180
第 15 章	化学中的分离方法	180

第一部分 《无机与分析化学教程》(第二版) 习题

第1章 绪论与数据处理

1-1 甲、乙两人同时分析矿物中的硫含量, 每次取样 4.7g, 分析结果报告如下:

甲 0.047%, 0.048% 乙 0.04698%, 0.04701%

哪一份是合理的? 为什么?

1-2 有一试样, 经测定, 结果为 2.487%、2.492%、2.489%、2.491%、2.491%、2.490%, 求分析结果的标准偏差、变异系数。最终报告的结果是多少? (无需舍去数据)

1-3 在水处理工作中, 常要分析水垢中的 CaO, 其百分含量测试数据如下:

$w(\text{CaO})/\%$ 52.01 51.98 52.12 51.96 52.00 51.97

根据 Q 检验法, 是否有可疑数据要舍去? 再求平均值、标准偏差、变异系数和对应的置信区间。置信度取 90%。

1-4 下列数据包括几位有效数字?

(1) 0.0280 (2) 1.8502 (3) 2.4×10^{-5} (4) $\text{pH}=12.85$

(5) 1.80×10^5 (6) 0.00001000

1-5 根据有效数字的运算规则, 给出下列各式的结果:

(1) $3.450 \times 3.562 + 9.6 \times 10^{-2} - 0.0371 \times 0.00845$

(2) $24.32 \times 85.67 / 28.70 \times 53.15$

(3) $(0.2865 \times 6.000 \times 10^3 / 167.0 - 32.15 \times 0.1078) \times 94.01 \times 3.210$

(4) $\sqrt{\frac{1.61 \times 10^{-3} \times 5.2 \times 10^{-9}}{3.80 \times 10^{-5}}}$

1-6 已知浓硫酸的密度为 $1.84\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 其中 H_2SO_4 的质量分数为 98.1%, 求硫酸的物质的量浓度。

第2章 原子结构

2-1 氢光谱中四条可见光谱线的波长分别为 656.3nm、486.1nm、434.1nm 和 410.2nm ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)。根据 $\nu=c/\lambda$, 计算四条谱线的频率各是多少?

2-2 区别下列概念:

(1) 线状光谱和连续光谱

(2) 基态和激发态

(3) 电子的微粒性和波动性

(4) 几率和几率密度

(5) 波函数和原子轨道

(6) 轨道能级的简并、分裂和交错

- (7) 波函数的角度分布曲线和径向分布曲线
 (8) 原子共价半径、金属半径和范德华半径
 (9) 电负性和电子亲和能

2-3 下列描述电子运动状态的各组量子数哪些是合理的？哪些是不合理的？为什么？

	n	l	m
(1)	3	2	-3
(2)	2	0	+1
(3)	4	1	0
(4)	1	0	0
(5)	3	3	3
(6)	3	2	-2

2-4 用合理的量子数表示：

- (1) $4s^1$ 电子 (2) $3p_x$ 轨道 (3) $4d$ 能级

2-5 分别写出下列元素的电子排布式，并指出它们在元素周期表中的位置（周期、族、区）。

$_{10}\text{Ne}$ $_{17}\text{Cl}$ $_{24}\text{Cr}$ $_{71}\text{Lu}$ $_{80}\text{Hg}$

2-6 写出符合下列电子结构的元素，并指出它们在元素周期表中的位置。

- (1) $3d$ 轨道全充满， $4s$ 上有 2 个电子的元素
 (2) 外层具有 2 个 s 电子和 1 个 p 电子的元素

2-7 写出第 24 号元素铬的价层电子 ($3d^5 4s^1$) 的四种量子数。

2-8 当主量子数 $n=4$ 时，可能允许的 l 值有多少？指出可能的轨道类型并绘出其图形。

2-9 已知某原子的电子结构式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 。则

- (1) 该元素的原子序数是多少？
 (2) 该元素属第几周期、第几族？是主族元素还是过渡元素？

2-10 已知某元素在氦之前，当该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充满，试判断该元素的名称，并说明它属于哪一周、族、区。

2-11 根据原子核外电子的排布规律，试判断 115 号元素的电子结构，并指出它可能与哪种元素的性质相似。

2-12 试画出 s 、 p 、 d 原子轨道角度分布的二维平面图。

2-13 长式周期表中是如何分区的？各区元素的电子层结构特征是什么？

2-14 填表：

原子序数	价层电子构型	周期	族	区	金属性
15					
20					
27					
48					
58					

2-15 填表：

价层电子结构式	原子序数	周期	族	区	金属性
$3s^2 3p^2$					
$4s^2 4p^3$					
$3d^7 4s^2$					
$4f^1 5d^1 6s^2$					
$4f^{10} 6s^2$					

2-16 什么叫屏蔽效应？什么叫钻穿效应？如何解释多电子原子中的能级交错（如 $E_{5s} < E_{4d}$ ）现象？

2-17 试解释为什么 $I_1(N) > I_1(O)$ 。

2-18 试比较 Si、Ge、As 三元素的下列诸方面：

(1) 金属性 (2) 电离能 (I_1) (3) 电负性 (4) 原子半径

第3章 化学键与分子结构

3-1 分子晶体、原子晶体、离子晶体和金属晶体各自是由单质组成的还是由化合物组成的？请各举例说明。

3-2 试区分以下概念：

(1) 孤对电子、未成对电子、全满轨道、半满轨道

(2) 分子式、化学式、分子轨道式、分子结构式

3-3 下列物质中各自存在哪些种类的化学键？哪些物质中还存在分子间作用力？

BN、KCl、 CO_2 、NaOH、Fe、 C_6H_6 (苯)

3-4 写出下列各分子中的共价键哪些是 σ 键，哪些是 π 键：

HClO (实际原子连接顺序是 HOCl)、 CO_2 、 C_2H_2 (乙炔)、 CH_3COOH (乙酸)

3-5 应用价层电子对互斥理论的知识，填写下列表格：

分子式	VP 数目	BP 数目	LP 数目	属于何种 AX_nE_m 型分子	空间构型
BBr_3					
$SiCl_4$					
I_3^-					
IF_5					
XeF_2					

3-6 已知 NH_4^+ 、 CS_2 、 C_2H_4 (乙烯) 分子中，键角分别为 $109^\circ 28'$ 、 180° 和 120° ，试判断各中心原子的杂化方式。

3-7 用杂化轨道理论判断下列分子的空间构型 (要求写出具体杂化过程，即杂化前后电子在轨道上的排布情况)。

PCl_3 、 $HgCl_2$ 、 BCl_3 、 H_2S

3-8 运用分子轨道理论的知识填写下表 (假定 CN 分子中 C 和 N 各原子轨道能级近似相等)：

分子式	分子轨道式	键级	分子能否存在	分子有无磁性
H_2^+				
B_2				
Be_2				
O_2^-				
CN				

3-9 判断下列分子中，化学键的极性强弱顺序：



3-10 判断下列分子哪些是极性分子，哪些是非极性分子：

Ne、 Br_2 、HF、NO、 CS_2 、 $CHCl_3$ 、 NF_3 、 C_2H_4 （乙烯）、 C_2H_5OH （乙醇）、 $C_2H_5OC_2H_5$ （乙醚）、 C_6H_6 （苯）

3-11 判断下列各组分子间存在哪些作用力（色散力、取向力、诱导力、氢键）：

(1) C_6H_6 （苯）和 CCl_4 (2) CH_3OH （甲醇）和 H_2O

(3) He 和 H_2O (4) H_2S 和 NH_3

3-12 判断下列各组分子间哪些能够形成典型的氢键：

(1) H_2O 和 H_2S (2) CH_4 和 NH_3

(3) $C_2H_5OC_2H_5$ （乙醚）和 H_2O (4) C_2H_5OH （乙醇）和 HF

3-13 判断下列各组物质熔沸点的高低顺序：

(1) He、Ne、Ar、Kr、Xe

(2) CH_3CH_2OH 和 CH_3OCH_3

(3) CCl_4 、 CH_4 、 CF_4 、 Cl_4

(4) NaCl、MgO、NaBr、BaO

(5) CO_2 和 SiO_2

第4章 晶体结构

4-1 什么是晶体与非晶体？它们有何区别？

4-2 试说明金属具有良好的导电性、导热性和延展性的原因。

4-3 什么叫离子的极化？离子的极化（或变形性）与离子的电荷、离子半径和离子的电子构型有何关系？

4-4 金刚石、石墨和富勒烯都是由碳元素组成的，它们的物理性质有什么不同？为什么？

4-5 晶体的类型主要有哪些？晶格结点上粒子间的相互作用力有什么不同？各类型晶体所表现出的物理性质如何？

4-6 实际晶体内部结构上的点缺陷有哪几种？晶体缺陷对晶体性质有何影响？

4-7 用离子极化学说解释：

(1) 在卤化银中，只有氟化银易溶于水，其余都难溶于水，而且溶解度从氟化银到碘化银依次减小。

(2) 氯化钠的熔点高于氯化银。

4-8 下列说法是否正确？为什么？

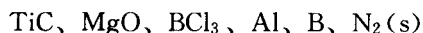
- (1) 溶于水能导电的晶体一定是离子晶体。
- (2) 共价化合物呈固态时，均为分子晶体，且熔沸点都较低。
- (3) 稀有气体是由原子组成的，属于原子晶体。
- (4) 碳有三种同素异形体：金刚石、石墨和富勒烯。

4-9 解释下列现象：

- (1) SiO_2 的熔点远高于 SO_2 ；石墨软而能导电，而金刚石坚硬且不导电。
- (2) NaF 的熔点高于 NaCl 。
- (3) 萘 (C_{10}H_8) 的晶体容易挥发。
- (4) 晶体锗中掺入少量镓或砷会使导电性明显增强。

4-10 氯化钠、金刚石、干冰以及金属等都是固体，它们的溶解性、熔点、沸点、硬度、导电性等物理性质是否相同？为什么？

4-11 试推测下列物质分别属于哪一类晶体：



4-12 试比较（按从高到低的顺序排列）：

- (1) 熔点 NaCl 、 KCl 、 KBr
- (2) 导电性 Cl_2 、 K 、 MgCl_2 、 BN
- (3) 硬度 MgO 、 TiC 、 NaF

4-13 C、H、O、Si 四种元素中，哪些元素可形成哪些二元化合物？分别写出化学式（各举一例），并判断其晶体类型及其熔点高低。

4-14 根据所学知识，填写下列表格：

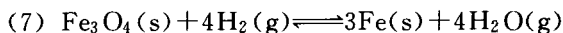
物质	晶体内结点上的微粒	粒子间的作用力	晶体的类型	预测熔点(高或低)
O_2				
Mg				
干冰				
SiC				

第5章 化学平衡

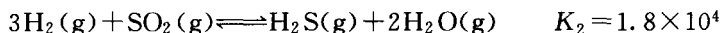
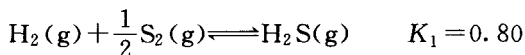
5-1 化学平衡是对一种状态的描述，它与 Q （反应热）从什么途径达到平衡没有关系，而只是外界各影响因素的函数。你如何理解上述问题？

5-2 写出下列反应的平衡常数表达式：

- (1) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
- (2) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2(\text{g})$
- (3) $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2(\text{aq})$
- (4) $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (5) $2\text{ZnO}(\text{s}) + \text{CS}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ZnS}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- (6) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$



5-3 已知下列反应在 1300K 时的平衡常数:



求反应 $4\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在 1300K 时的平衡常数 K 。

5-4 已知在高温下存在反应 $2\text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 在 450℃ 时, 所生成的汞蒸气与氧气的总压力为 109.99kPa; 420℃ 时, 总压力为 51.60kPa。

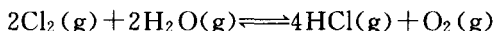
(1) 计算 450℃ 和 420℃ 时的平衡常数 K 。

(2) 在 450℃ 时, 氧气的分压 $p(\text{O}_2)$ 和汞蒸气的分压 $p(\text{Hg})$ 各为多少千帕 (kPa)?

(3) 上述分解反应是吸热反应还是放热反应?

(4) 若有 15.0g 氧化汞放在 1.0L 的容器中, 温度升至 420℃, 还有多少氧化汞没有分解?

5-5 下列吸热反应已达平衡:



试问在温度不变的情况下:

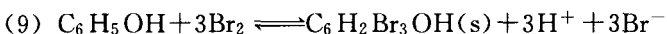
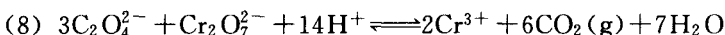
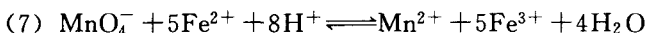
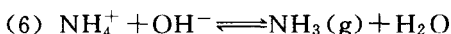
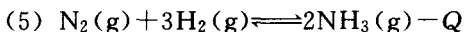
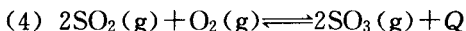
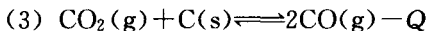
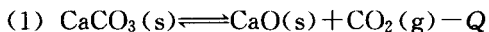
(1) 增加容器体积, H_2O 的含量如何变化?

(2) 减小容器体积, Cl_2 的含量如何变化?

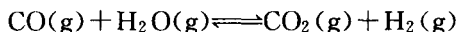
(3) 加入氮气后, 容器体积不变, HCl 的含量如何变化?

(4) 降低温度, 平衡常数 K 如何变化?

5-6 下列反应已达平衡, 要使其向右移动, 并保持 K 不变, 可采取哪些措施?

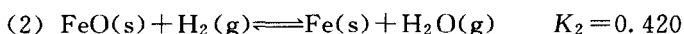
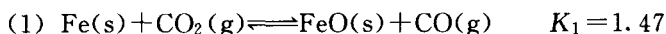


5-7 密闭容器中的 CO 和 H_2O 在某温度下存在下列反应:



平衡时, $c(\text{CO}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}) = 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_2) = 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问此温度下反应的平衡常数 K 为多少? 反应开始前 CO 和 H_2O 的浓度各为多少?

5-8 已知在 947℃ 时, 下列化学平衡的 K 值。



求反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的平衡常数 K_3 为多少?

5-9 550℃时在 1L 密闭容器中进行反应 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$, 其平衡常数 $K_c = 7.89$ 。

若反应前 SO_2 为 1.20mol, O_2 为 0.700mol, 达平衡时, SO_2 、 O_2 、 SO_3 的物质的量各为多少摩尔? SO_2 的转化率又为多少?

5-10 在某温度下, 设 3mol 乙醇与 3mol 醋酸反应, 反应式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, 平衡时, 它们的转化率为 0.667, 求平衡常数 K 。

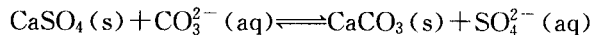
5-11 用 Na_2CO_3 将溶液中的 Ca^{2+} 沉淀为 CaCO_3 后, 溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问此时 Ca^{2+} 的浓度为多少 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

5-12 将 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液和 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液等体积混合, 有无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成?

5-13 将 $0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水和 $0.0200\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液等体积混合, 有无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成?

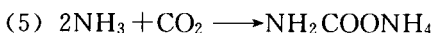
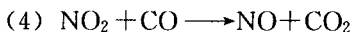
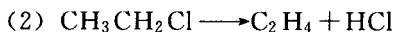
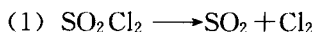
5-14 求 AgCl 饱和溶液中 Ag^+ 的浓度。

5-15 推导下列反应的平衡常数表达式, 并计算平衡常数 K :



5-16 用什么方法可使 Na_2S 溶液中的 S^{2-} 浓度提高?

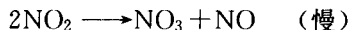
5-17 已知下列反应为基元反应, 写出质量作用定律表达式, 并指出反应级数。



5-18 已知 H_2 和 Cl_2 生成 HCl 的反应速率与 $c(\text{H}_2)$ 和 $[c(\text{Cl}_2)]^{1/2}$ 均成正比, 写出反应速率方程。

5-19 设某反应在室温 (25℃) 下升高 10℃, 反应速率增加一倍。问该反应的活化能为何值? 若反应速率增加两倍, 活化能又为何值?

5-20 化学反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ (慢) 由下列两个基元反应组成:



总反应速率与 NO_2 浓度有什么关系?

5-21 对于反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}(\text{g})$, 若 A 的浓度为原来的 2 倍, 反应速率也为原来的 2 倍; 若 B 的浓度为原来的 2 倍, 反应速率为原来的 4 倍。写出反应速率方程。

5-22 反应 $\text{HI}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{I}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 在 650K 时的速率常数为 2.0×10^{-5} , 在 670K 时的速率常数为 7.0×10^{-5} , 在 690K 时的速率常数为 2.3×10^{-4} , 在 710K 时的速率常数为 6.9×10^{-4} , 求反应活化能 E_a , 并估算 680K 时的速率常数。

5-23 对于可逆反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) - Q$, 判断下列说法正确与否?

(1) 达到平衡时, 各反应物与生成物浓度相等。

(2) 反应物与生成物的总物质的量没有发生变化。

(3) 升高温度, $v_{\text{正}}$ 增大, $v_{\text{反}}$ 减小, 所以平衡向右移动。

- (4) 反应物与生成物的物质的量没有变化, 因此增加压力对平衡没有影响。
 (5) 加入催化剂使 $v_{\text{正}}$ 增大, 所以平衡向右移动。

第6章 酸碱平衡及酸碱滴定法

6-1 写出下列各物质的共轭酸或共轭碱的形式, 并给出对应的 K_a 或 K_b 值。

- (1) HCN ($K_a = 6.2 \times 10^{-10}$) (2) NH_3 ($K_b = 2.0 \times 10^{-5}$)
 (3) HCOOH ($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$) (4) 苯酚 ($K_a = 1.1 \times 10^{-10}$)
 (5) H_2S ($K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 7.1 \times 10^{-15}$)
 (6) NO_2^- ($K_b = 2.2 \times 10^{-11}$)

6-2 虽然 HCO_3^- 能给出质子 H^+ , 但它的水溶液却是碱性的, 为什么?

6-3 计算下列各溶液的 pH:

- (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液
 (2) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液
 (3) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液

6-4 写出下列各物质的共轭酸、碱, 并指出哪些物质是两性物质。

HAc 、 NH_3 、 HCOOH 、 H_2O 、 HCO_3^- 、 NH_4^+ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 H_2PO_4^- 、 HS^-

6-5 将 pH 为 1.00 和 4.00 的两种 HCl 溶液等体积混合, 求混合液的 pH。

6-6 将 pH 为 9.00 和 13.00 的两种 NaOH 溶液按体积比为 2 : 1 混合, 求混合液的 pH。

6-7 HAc 的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液和 $\text{pH} = 2.0$ 的溶液等体积混合, 求混合液中 Ac^- 的浓度。

6-8 已知 ZnS 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 1.2 \times 10^{-23}$, 设锌的总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$ 之和也为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 问在下列 pH 下, ZnS 能否沉淀?

- (1) $\text{pH} = 1.0$ (2) $\text{pH} = 3$

6-9 计算浓度均为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列各溶液的 pH。

- (1) 苯酚 ($K_a = 1.3 \times 10^{-10}$)
 (2) $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ ($K_a = 5.6 \times 10^{-5}$)
 (3) 氯丁铵 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Cl}$, $K_a = 4.1 \times 10^{-10}$)
 (4) 吡啶硝酸盐 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NHNO}_3$, $K_a = 5.6 \times 10^{-6}$)

6-10 计算下列各溶液的离解度 α 和 pH。

- (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液 (2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCOOH 溶液
 (3) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液 (4) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCOOH 溶液

6-11 计算下列各缓冲溶液的 pH。

- (1) 用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 34mL、50g $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配制成的 500mL 水溶液。
 (2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乳酸和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乳酸钠 ($K_b = 2.6 \times 10^{-4}$) 等体积混合。
 (3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻硝基酚 ($K_a = 1.6 \times 10^{-7}$) 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻硝基酚钠等体积混合。
 (4) 用 $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水 65mL、30g NH_4Cl 配制成的 500mL 水溶液。

(5) $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 和 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2HPO_4 等体积混合。

(6) $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液 50mL, 加入 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 16.5mL 后, 稀释至 100mL。

(7) $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaH_2PO_4 溶液 50mL, 加入 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 9.1mL 后, 稀释至 100mL。

6-12 计算 $c(\text{H}_2\text{S})=0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2S 溶液的 pH、 H^+ 、 HS^- 和 S^{2-} 的浓度。

6-13 写出下列物质在水溶液中的质子条件。

(1) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) NH_4Ac (3) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

(4) CH_3COOH (5) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (6) NaHCO_3

6-14 选择适合于下列滴定体系的指示剂。

(1) 用 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定 20mL $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液。

(2) 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCOOH 。

(3) 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20mL $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液。

(4) 用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定 20mL $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液。

6-15 用邻苯二甲酸氢钾标定 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右的 NaOH 溶液, 若需要用掉 NaOH 溶液 30mL 左右, 问需称取的邻苯二甲酸氢钾约为多少克?

6-16 含有 SO_3 的发烟硫酸 0.3562g, 溶于水后, 用 $0.2503\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 滴定, 耗去 37.32mL, 求此发烟硫酸中 SO_3 的百分含量。

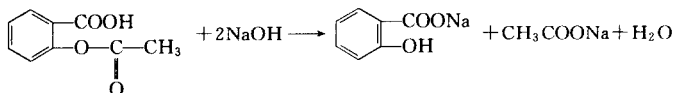
6-17 称取混合碱试样 0.4826g, 用 $0.1762\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴至酚酞变为无色, 用去 HCl 标准溶液 30.18mL。再加入甲基橙, 滴至终点, 又用去 HCl 标准溶液 18.27mL。求试样的组成及各组分的百分含量。

6-18 粗铵盐 2.035g, 加过量 KOH 溶液后加热, 蒸出的氨吸收在 $0.5000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准酸 50.00mL 中, 过量的酸用 $0.1535\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 滴定, 耗去 2.032mL, 试计算原铵盐中 NH_4^+ 的含量。

6-19 称取混合碱试样 0.4927g, 用 $0.2136\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴至酚酞变为无色, 用去 HCl 标准溶液 15.62mL。再加入甲基橙, 继续滴定, 滴至甲基橙变为橙色, 共用去 HCl 标准溶液 36.54mL。求试样的组成及各组分的百分含量。

6-20 称取纯的四草酸氢钾 ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 2.587g 来标定 NaOH 溶液, 滴至终点, 用去 NaOH 28.49mL, 求 NaOH 溶液的浓度。

6-21 乙酰水杨酸 (APC) 和 NaOH 在加热时, 发生下列反应:



多余的 NaOH 可用硫酸标准溶液回滴, 实验数据如下:

(1) 0.8365g 邻苯二甲酸氢钾, 用 NaOH 溶液滴定, 用去 NaOH 溶液 23.27mL。

(2) 上述 NaOH 溶液 25.00mL, 用 H_2SO_4 溶液滴定, 用去 H_2SO_4 溶液 32.16mL。

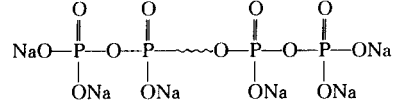
(3) 称取 APC 样品 0.9814g, 加入 NaOH 溶液 50.00mL, 煮沸后, 用 H_2SO_4 溶液滴定, 用去 3.24mL。

求 APC 样品中乙酰水杨酸的百分含量。

6-22 工业硼砂 0.9672g, 用 $0.1847\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸标准溶液测定, 终点时, 用去

26. 31mL, 试计算试样中 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 B 的含量。

6-23 聚合偏磷酸盐 $(\text{NaPO}_3)_n$ 需要测平均聚合度 n 。聚合偏磷酸盐的结构如下:



测试方法如下: 称取 $(\text{NaPO}_3)_n$ 0.4872g, 溶于水后用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 酸化溶液, 使 $(\text{NaPO}_3)_n$ 变为 $(\text{HPO}_3)_n$, $\text{pH} \approx 3$ 。然后用 $0.2742\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定, 出现两个化学计量点。第一个化学计量点是 NaOH 和每一个 P 上的 H^+ 中和, 第二个化学计量点是和聚合链两个端基 P 的 H^+ 中和。

若第一终点时用去 NaOH 16.92mL, 第二终点时共用去 NaOH 19.74mL, 已知 P 的百分含量为 29.15%, 求平均聚合度 n 。

第 7 章 配位化学与配位滴定法

7-1 写出下列各配合物或配离子的化学式。

- | | |
|------------------|-------------------------|
| (1) 硫酸四氨合铜 (II) | (2) 一氯化二氯·三氨·一水合钴 (III) |
| (3) 六氯合铂 (IV) 酸钾 | (4) 四硫氰·二氨合铬 (III) 酸铵 |
| (5) 二氰合银 (I) 离子 | (6) 二羟基·四水合铝 (III) 离子 |

7-2 命名下列配合物或配离子 (en 为乙二胺的简写符号)。

- | | |
|---|---|
| (1) $(\text{NH}_4)_3[\text{SbCl}_6]$ | (2) $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| (3) $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ | (4) $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ |
| (5) $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ | (6) $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{en})]$ |
| (7) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ | (8) $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$ |

7-3 指出下列配离子的形成体、配体、配位原子、配位数。

配离子	形成体	配体	配位原子	配位数
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$				
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$				
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$				
$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$				
$[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]^-$				

7-4 有三种铂的配合物, 用实验方法确定它们的结构, 其结果如下, 请填空。

物质	I	II	III
化学组成	$\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	$\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$
溶液导电性	导电	导电	不导电
被 AgNO_3 沉淀的 Cl 数	4	2	0
配合物的分子式			

7-5 试推断下列各配离子的中心离子的轨道杂化类型及其磁矩。

- (1) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (2) $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ (3) $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$
 (4) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (5) $[\text{SnCl}_4]^{2-}$

7-6 若 Co^{3+} 的电子成对能 $P = 21000\text{cm}^{-1}$, F^- 的配位场分裂能 $\Delta_o = 13000\text{cm}^{-1}$, NH_3 分子的分裂能 $\Delta_o = 23000\text{cm}^{-1}$ 。判断 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 配离子的自旋状态。

7-7 计算 $\text{Mn}(\text{III})$ 离子在正八面体弱场和正八面体强场中的晶体场稳定化能。

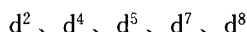
7-8 预测下列各组形成的配离子的稳定性大小, 并指出原因。

- (1) Al^{3+} 与 F^- 或 Cl^- 配合 (2) Pd^{2+} 与 RSH 或 ROH 配合
 (3) Cu^{2+} 与 NH_3 或 CN^- 配合 (4) Hg^{2+} 与 Cl^- 或 CN^- 配合
 (5) Cu^{2+} 与 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 或 CH_3COOH 配合

7-9 室温下, 0.010mol 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 1L 乙二胺溶液中, 生成 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, 由实验测得平衡时乙二胺的浓度为 $0.054\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求溶液中 Cu^{2+} 和 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 的浓度。

7-10 0.1g 固体 AgBr 能否完全溶解于 100mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中?

7-11 从稳定化能大小预测下列电子构型的离子中, 哪种离子容易形成四面体构型的配离子?



7-12 市售的用作干燥剂的蓝色硅胶, 常掺有带蓝色的 Co^{2+} 与 Cl^- 的配合物, 用久后变为粉红色则无效。写出: (1) 蓝色配合物离子的化学式; (2) 粉红色配合物离子的化学式; (3) Co^{2+} 的 d 电子数为多少? 如何排布? (4) 粉红色和蓝色配离子与水的有关反应式, 并配平。

7-13 为何无水 CuSO_4 粉末是白色的, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体是蓝色的, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是深蓝色的?

7-14 化合物 $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{SnF}_6]$ 和 $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ 都为已知的, 但 $\text{K}_2[\text{SiCl}_6]$ 却不存在, 请解释。

7-15 试解释以下几种实验现象:

(1) HgS 为何能溶于 Na_2S 和 NaOH 的混合溶液, 而不溶于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液?

(2) 为何将 Cu_2O 溶于浓氨水中, 得到的溶液为无色?

(3) 为何 AgI 不能溶于浓氨水, 却能溶于 KCN 溶液?

(4) 为何 AgBr 沉淀可溶于 KCN 溶液, 但 Ag_2S 则不溶?

(5) 为何 CdS 能溶于 KI 溶液?

7-16 已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的磁矩为 $4.2\mu_B$, 试用价键理论阐述其配离子的轨道杂化类型、空间构型; 画出该配离子的价层电子排布。

7-17 计算: (1) $\text{pH}=5.0$ 时 EDTA 的酸效应系数 $\alpha_{Y(\text{H})}$; (2) 此时 $[\text{Y}^{4-}]$ 在 EDTA 总浓度中所占的百分数是多少?

7-18 在 $\text{pH}=10.0$ 的氨缓冲溶液中, NH_3 的浓度为 $0.200\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 $0.0100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 滴定 25.00mL $0.0100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 溶液, 计算滴定前溶液中游离的 $[\text{Zn}^{2+}]$ 。

7-19 计算溶液的 $\text{pH}=11.0$, 氨的平衡浓度为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 $\text{p}\alpha_{\text{Zn}}$ 值。

7-20 当溶液的 $\text{pH}=11.0$ 并含有 $0.0010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CN^- 时, 计算 $\lg K'_{\text{HgY}}$ 的值。

7-21 $\text{pH}=5$ 时, 锌和 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少? 假设 Zn^{2+} 和 EDTA 的浓度均为 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (不考虑羟基配合物等副反应), 能否用 EDTA 标准溶液滴定 Zn^{2+} ?

7-22 计算用 $0.0100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液滴定同浓度的 Cu^{2+} 溶液的适宜 pH 。