

中学化学教师进修参考资料

无机化学题解

下 册

安徽省教育厅教学研究室印

无机化学题解下册

目 录

第 十 章	碱金属与碱土金属·····	(1)
第 十 一 章	卤族元素·····	(12)
第 十 二 章	氧族元素·····	(35)
第 十 三 章	氮族元素·····	(56)
第 十 四 章	碳族元素·····	(97)
第 十 五 章	硼族元素·····	(121)
第 十 六 章	铜锌分族·····	(140)
第 十 七 章	钛钒分族·····	(163)
第 十 八 章	铬锰分族·····	(174)
第 十 九 章	铁钴分族·····	(199)
第 二 十 章	镧系元素与锕系元素·····	(223)
第 二 十 一 章	稀有气体·····	(228)
第 二 十 二 章	综合习题·····	(230)

第十章 碱金属与碱土金属

10—1 在自然界中为什么没有碱金属单质或碱金属氢氧化物存在？

10—2 碱金属元素有哪些最基本的性质并简述其变化规律？锂有哪些特殊性？试从原子结构及电离势加以解释。

10—3 锂的标准电极电势比钠高，但为什么锂同水的作用反不如钠剧烈？

10—4 金属钠为什么放在煤油中保存？放在汽油中好不好？放在液氮中行不行？

提示：从溶剂的挥发性，溶剂对金属钠的溶解作用以及可能发生反应的条件去考虑。

10—5 钠、钾、锂、铷和铯在过量氧中燃烧时各生成何种氧化物？各类氧化物与水的作用情况如何？

10—6 氧化锂，碳酸锂，氯化锂和硝酸锂与其他碱金属离子的相应化合物在性质上有何不同？为什么？

提示：由于锂离子极小，又是2电子层结构，极化力极强，故其与较大的阴离子所组成的化合物稳定性较差，如氢氧化锂，碳酸锂，硝酸锂等分解温度都比相应碱金属盐的分解温度低。

另外，锂离子虽小，其晶格能大，所以其盐的溶解度一般都比碱金属盐的溶解度小。如氢氧化锂，碳酸锂都比氢氧化钠，碳酸钠等的溶解度小。

10—7 电解法制备金属钠和电解法制备苛性钠之间有

什么区别？隔膜电解法和汞阴极电解法制备烧碱各有什么不同及优缺点？

10—8 商品氢氧化钠中为什么常含有杂质碳酸钠？怎样用最简便的方法加以检验？如何除去它？

10—9 氟化铯虽具有最高的离子性，但为什么它的熔点却较低？

提示：氟化铯虽完全是离子型的，但铯离子半径较大，故其晶格能很低，所以熔点较低。

10—10 试以氯化钠，空气和水为原料制备下列化合物，写出反应方程式并注明条件：

(1) 氢氧化钠，(2) 碳酸钠，(3) 过氧化钠

10—11 为什么选用过氧化钠作为潜水密闭舱中的供氧剂？

10—12 根据表列数据，说明氟化钠，碘化钠，氧化镁的熔点为何不同？

离子化合物	NaF	NaI	MgO
离子电荷	1	1	2
键长 Å	2.31	3.18	2.10
熔点(°C)	988	660	2800

提示：由于离子化合物的熔点是和晶格能有关，晶格能愈大，则熔点愈高，反之则愈小，而晶格能的大小是和键长、电荷有关。键愈长，离子相离越远，则晶格能愈小，而电荷越大，则晶格能越大。

在氧化镁中，键长最小，电荷最大，故晶格能也最大，

所以熔点也最高。

而在碘化钠中，虽然电荷和氟化钠一样，但键长较长，故其熔点最低。

10—13 下表为碱金属变为水合离子时所涉及的能量（千焦/摩尔）

碱金属	熔化热	气化热	电离能	水合能
Li	3.01	135	526	-515
Na	2.60	89.1	502	-406
K	2.30	77.4	425	-322
Rb	2.20	69.4	409	-293
Cs	2.10	65.3	382	-264

根据上表所列数据计算 1 摩尔固态金属生成 1 摩尔气态金属离子以及从 1 摩尔固态金属生成 1 摩尔水合金属离子的能量变化，并加以比较，做出适当的结论。

提示：

(1) 生成 1 摩尔气态金属离子的能量变化依次为：

Li: 664.01 千焦/摩尔 Na: 593.70 千焦/摩尔

K: 504.7 千焦/摩尔 Rb: 480.6 千焦/摩尔

Cs: 449.4 千焦/摩尔

(2) 生成 1 摩尔水合金属离子的能量变化依次为：

Li: 149.01 千焦/摩尔 Na: 187.7 千焦/摩尔

K: 182.7 千焦/摩尔 Rb: 187.6 千焦/摩尔

Cs: 185.4 千焦/摩尔

10—14 含有 0.25 克氢氧化鈉的溶液与 2.12 毫升的 2.5N 硫酸完全中和，試求氢氧化鈉的純度。

解：（1）依当量定律：

与硫酸作用的氢氧化鈉的克当量数为： $\frac{2.5 \times 2.12}{1000}$

（2）相当于氢氧化鈉的克数为：

$$\frac{2.5 \times 2.12}{1000} \times 40 (\text{克})$$

（3）氢氧化鈉的純度为

$$\frac{\frac{2.5 \times 2.12}{1000} \times 40}{0.25} \times 100\% = 84.8\%$$

10—15 氯化鈉和无水碳酸鈉的混合物共 4.35 克，溶于蒸餾水中，配成 100 毫升溶液。中和該液溶 20 毫升需 0.2N 硫酸 37.75 毫升，試計算氯化鈉在混合物中的重量百分数。

解：碳酸鈉重量为：

$$\frac{\frac{W}{M}}{2000} = 0.2 \times 37.75 \times \frac{100}{20}$$

$$\frac{\frac{W}{106}}{2000} = 37.75 \quad W = 2.0 (\text{克})$$

氯化鈉的百分数为：

$$\frac{4.35 - 2.00}{4.35} \times 100\% = 54\%$$

10—16 某工厂电解食盐溶液所使用的电解槽共有 150

个，电解槽的电流为 22000 安培，电流效率为 96%，試計算每 24 小时生产多少氢氧化鈉，将所得固体产品取样分析，2.4 克氢氧化鈉被 27.00 毫升的 0.2N 硫酸完全中和，試計算氢氧化鈉的純度。

解：氢氧化鈉的电化当量为 1.493 克/安培·小时
氢氧化鈉的产量为：

$$\frac{1.493 \times 22000 \times 24 \times 150 \times 0.96}{10^6} = 113.5 \text{ 吨}$$

設氢氧化鈉的重量为 W 克

$$\frac{\frac{W}{40}}{1000} = 27.00 \times 2.0$$

$$W = 2.16 \text{ (克)}$$

∴ 氢氧化鈉的純度为：

$$\frac{2.16}{2.40} \times 100\% = 90\%$$

10—17 为什么碱土金属比相应的碱金属熔点高、硬度大？

10—18 鈣在空气中燃烧时生成何物？为何将所得产物浸以水时可以察觉到大量热的放出并嗅到氨的气味？这时发生了什么化学反应？

10—19 为什么氯化銨溶液可以破坏金属鎂表面上形成的氧化膜？

10—20 盛氢氧化鋁溶液的瓶子，在空气中放置一段时间后。内壁蒙有一层白色薄膜，这是什么物質？欲除去这层薄膜，应采取下列何种物質来洗滌？并說明理由。

(1) 水； (2) 盐酸溶液； (3) 硫酸溶液

10—21 将二氧化碳气体通入：（1）氯化钙溶液；（2）氢氧化钙溶液；（3）含少量碳酸钙沉淀的溶液。问各有何现象发生？试述其理由。

10—22 碱土金属碳酸盐的热分解温度为什么依铍、镁、钙、锶的顺序逐渐增加？

10—23 试比较碱金属和碱土金属碳酸盐的下列性质：

（1）水中溶解度；（2）碱性；（3）热稳定性。

10—24 白云石中含有碳酸钙和碳酸镁，如何用实验证实？

10—25 某地土壤的碱性主要是由于碳酸钠引起的，加入石膏为什么有改良碱性的作用？

10—26 问铍盐、镁盐和铝盐溶液中分别加入适量的碳酸钠溶液，各生成什么？写出反应式。过量时，出现什么现象？

提示：同时考虑碳酸盐和氢氧化物的溶解度，只有铝盐生成单一的碳酸铝沉淀。其余均同时有氢氧化物沉淀，或称碱式碳酸盐。加入过量 Na_2CO_3 时，考虑铍的络离子生成。

10—27 碳酸铝和硫酸铝都难溶于水，为什么碳酸铝能溶于醋酸而硫酸铝则不能？为什么硫酸铝能稍溶于浓硫酸但稀释后沉淀又重新析出？

10—28 在六个没有标签的试剂瓶中，分别装有白色固体试剂：碳酸钠，碳酸铝，氯化钙，硫酸钠，氢氧化镁和碳酸镁，试设法鉴别，并以反应式表示之。

10—29 含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子的粗食盐如何精制？以反应式表示之。

10—30 为什么粗食盐比精盐更易潮解？

10—31 在配制冷却剂时，采用 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 CaCl_2 哪个效率较高？何故？

提示：从盐类的水合热效应去考虑。

10—32 試以重晶石为原料制备 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

10—33 为什么在酸性溶液中鋇的还原能力强，而在碱性溶液中則鈣的还原能力强？

10—34 現有一固体混合物，其中可能含有碳酸鎂，硫酸鈉、硝酸鋇，硝酸銀和硫酸銅，它們溶于水得一无色溶液和白色沉淀；白色沉淀可溶于稀盐酸并冒气泡，无色溶液的火焰呈黄色。根据上述实验事实，判断哪些物质一定存在？哪些一定不存在？哪些有可能存在？

答：溶液无色故 CuSO_4 不存在，沉淀溶于 HCl 則 AgNO_3 不存在。且 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 Na_2SO_4 两者最多只能存在一种。因溶解时有气泡产生，故 MgCO_3 肯定存在，火焰黄色則 Na_2SO_4 存在。故 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 必不存在。

10—35 2 克的鈣放在 10 升的水中， OH^- 的浓度是多少？

解： $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$

$M_{\text{Ca}} = 40 \quad \therefore$ 鈣的摩尔数 = $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 摩尔数为：

$$\frac{2}{40} = 0.05 \text{ (摩尔)}$$

$$\text{故其浓度 } [\text{OH}^-] = \frac{2 \times 0.05}{10} = 0.01 \text{ (摩尔/升)}$$

10—36 計算下列混合物中各离子的浓度：

(1) 在 15 毫升 0.16M 的 CaCl_2 溶液中，加入 45 毫升 0.2M 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液；

(2) 在 25 毫升 0.03M 的 HCl 溶液中, 加入 50 毫升 0.01M 的 Ba(OH)₂ 溶液;

(3) 在 20 毫升 0.1M 的 H₂SO₄ 溶液中, 加入 60 毫升 0.050M 的 Ba(OH)₂ 溶液。

解:

$$(1) [\text{CaCl}_2] = 0.16 \times \frac{15}{15+45} = 0.04M$$

$$[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] = 0.2 \times \frac{45}{15+45} = 0.15M$$

混合物中:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.04 + 0.15 = 0.19M$$

$$[\text{Cl}^-] = 2 \times 0.04 = 0.08M$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 \times 0.15 = 0.3M$$

$$(2) [\text{HCl}] = 0.03 \times \frac{25}{25+50} = 0.01M$$

$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0.01 \times \frac{50}{25+50} = 0.0067(M)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.0067(M)$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.01M$$

$$[\text{OH}^-] = 3.4 \times 10^{-3}M$$

$$[\text{H}^+] = 2.9 \times 10^{-12}M$$

$$(3) [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \times \frac{20}{20+60} = 0.025(M)$$

$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0.050 \times \frac{60}{80} = 0.0375(M)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.0375 - 0.025 = 0.0125(M)$$

$$[\text{OH}^-] = 0.0375 \times 2 - 0.025 \times 2 = 0.0250(M)$$

$$[H^+] = 4 \times 10^{-13} M$$

10—37 一升硬水中含有 10 毫克 Ca^{2+} 和 2.4 毫克 Mg^{2+} 試計算它們的毫克当量硬度(每升水中含鈣和鎂的毫克当量数) 欲沉淀 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 需要 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2CO_3 各多少克?

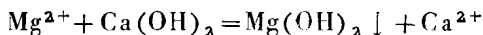
$$\text{解: } M_{Ca} = 40.08, E_{Ca} = 20.04$$

$$\therefore \frac{10}{20.04} \doteq 0.5 \text{ 毫克当量 } Ca$$

$$M_{Mg} = 24.3, E_{Mg} = 12.15,$$

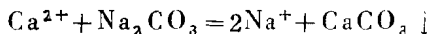
$$\frac{2.4}{12.15} \doteq 0.2 \text{ 毫克当量 } Mg$$

$\therefore$ Ca 的毫克当量硬度为 0.5, Mg 的毫克当量硬度为 0.2



$$\therefore \text{需 } Ca(OH)_2 \text{ 的克数} = 0.2 \times \frac{40 + 17 \times 2}{2}$$

$$= 7.4 \text{ 毫克}$$



需 Na_2CO_3 的克数

$$= 0.5 \times \frac{23 \times 2 + 12 + 16 \times 3}{2} \doteq 26.5 \text{ 毫克}$$

10—38 在一含有 Ba^{2+} 离子和 Sr^{2+} 离子的溶液中, 已知 $[Ba^{2+}] = 0.10M$, $[Sr^{2+}] = 0.10M$. 在此溶液中滴入 K_2CrO_4 溶液并充分攪拌, 假定过程中, 溶液的体积变化可以忽略不計, 問:

(1) 首先从溶液中沉淀出来的是 $SrCrO_4$ 还是 $BaCrO_4$?

(2) 在第一种沉淀刚析出时, 溶液中 $[CrO_4^{2-}]$ 为多少?

(3) 在第二种沉淀刚析出时, 溶液中 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 又为多少? 这时溶液中产生第一种沉淀的阳离子浓度为多少?

$$(K_{sp}[\text{BaCrO}_4] = 1.6 \times 10^{-10}, K_{sp}[\text{SrCrO}_4] = 3 \times 10^{-5})$$

解:

$$(1) \because K_{sp}[\text{BaCrO}_4] = 1.6 \times 10^{-10},$$

$$K_{sp}[\text{SrCrO}_4] = 3 \times 10^{-5}$$

$\therefore$ 滴入 K_2CrO_4 溶液首先从溶液中沉淀出来的是 BaCrO_4 .

$$(2) \because [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp}[\text{BaCrO}_4]$$

$$\text{已知 } [\text{Ba}^{2+}] = 0.10M$$

$$\therefore [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.6 \times 10^{-9}M$$

$\therefore$ 第一种沉淀刚析出时, 溶液中 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 为 $1.6 \times 10^{-9}M$.

$$(3) \text{同理: } [\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp}[\text{SrCrO}_4]$$

$$[0.10][\text{CrO}_4^{2-}] = 3 \times 10^{-5}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3 \times 10^{-5}}{0.10} = 3 \times 10^{-4}M$$

$$[\text{Ba}^{2+}][3 \times 10^{-4}] = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5.3 \times 10^{-7}M.$$

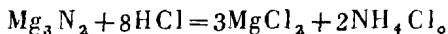
$\therefore$ 第二种沉淀刚析出时, 溶液中 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 为 $3 \times 10^{-4}M$.

此时 $[\text{Ba}^{2+}]$ 为 $5.3 \times 10^{-7}M$.

10—39 一镁条在空气中燃烧后的灰烬溶于 60 毫克当量的盐酸后, 过量的盐酸需用 12 毫克当量的氢氧化钠才能完全中和, 然后在此溶液中加入过量碱蒸馏, 析出的氨通入到 10 毫克当量的盐酸中, 剩余的酸需 6 毫克当量的碱中和,

問原来鎂条重多少克？

提示：鎂条在空气中燃烧除生成氧化鎂外，尚有氮化鎂生成，氮化鎂和盐酸的反应为：



解： MgO 和 Mg_3N_2 两者共消耗盐酸的量为

$$60 - 12 = 48 \text{ 毫克当量}$$

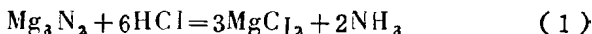
从提示所給的反应式可以看出：每 8 摩尔的 HCl 可以生成 2 摩尔的 NH_4Cl ，現已知蒸出的氨的毫克当量数为：

$$10 - 6 = 4$$

設此反应消耗的 HCl 总量为 x

$$\text{則有：} 8 : 2 = x : 4 \quad x = 16 \text{ 毫克当量}$$

但要注意到 Mg_3N_2 和 HCl 的反应可分成两步来考虑：



上面求出的 16 毫克当量 HCl 是这两步消耗 HCl 量的总和。在第 (1) 步反应中消耗了总量的 $\frac{6}{6+2}$ 即 $\frac{6}{8} \times 16 = 12$ 毫克当量。在第 (2) 步中消耗了 $\frac{2}{6+2}$ ，即 $\frac{2}{8} \times 16 = 4$ 毫克当量。在反应 (1) 中， HCl 的消耗量才是与 Mg_3N_2 相当的。所以 Mg_3N_2 的毫克当量数亦为 12。而 MgO 的毫克当量数則为 $48 - (12 + 4) = 32$ 故

$$\text{MgO 中 Mg 的重量为 } \frac{24.3}{2} \times 32 = 389 \text{ 毫克}$$

$$\text{Mg}_3\text{N}_2 \text{ 中 Mg 的重量为 } \frac{24.3 \times 3}{2 \times 3} \times 12 = 146 \text{ 毫克}$$

∴ 原来 Mg 条的重量为 $389 + 146 = 535$ 毫克

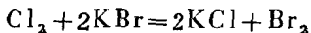
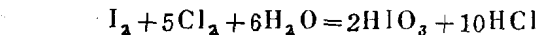
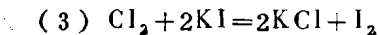
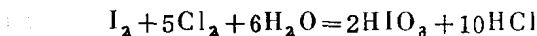
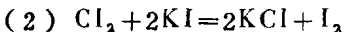
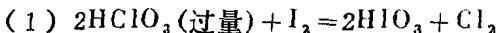
答：原来鎂条的重量为 535 毫克。

第十一章 卤族元素

11-1 以反应式表明下列反应过程,并注明必要条件:

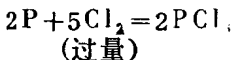
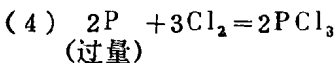
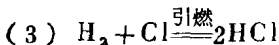
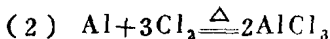
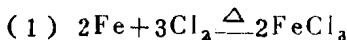
- (1) 用过量的 HClO_3 处理 I_2 ;
- (2) 氯气长时间通入 KI 溶液中;
- (3) 过量氯水滴入 KBr 、 KI 的混合液中。

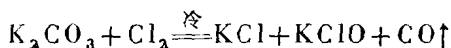
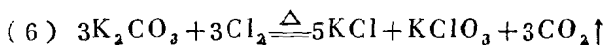
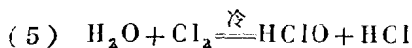
解:



11-2 写出氯与 (1) 铁、(2) 铝、(3) 氢气、(4) 磷、(5) 水、(6) 碳酸钾作用的反应方程式。

解:

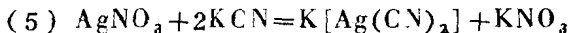
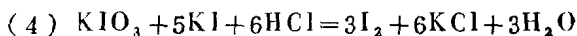
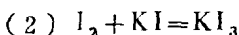




11-3 写出下列反应的方程式，并说明何者是氧化还原反应：

- (1) 氯酸钾加热分解；
- (2) 碘溶于碘化钾溶液中；
- (3) 氯和氢氧化钾溶液作用；
- (4) 加碘酸钾于碘化钾的盐酸溶液内；
- (5) 硝酸银加过量氰化钾；
- (6) 加热次氯酸溶液。

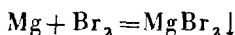
解：

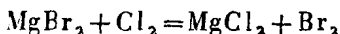
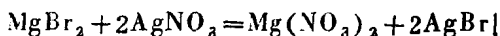


反应(1)、(3)、(4)、(6)是氧化还原反应。

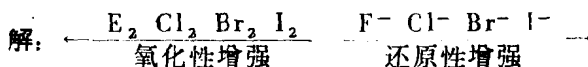
11-4 在盛有溴水的试管中加入镁粉，用力摇动然后把液体过滤分离出来，分装在两支试管中，一支加 AgNO_3 ，另一支加氯水，试用反应式说明它们的变化。

解：





11—5 卤素单质 (X_2) 的氧化性, 卤离子 (X^-) 的还原性大小程序如何? 为什么?



卤素原子最外电子层有 7 个电子, 因此获取电子的趋势很强, 原子愈小, 这种趋势愈大, 由 $\text{F}_2 \rightarrow \text{I}_2$, 原子的共价半径增大。卤素单质为强氧化剂, 其中以氟的氧化性最强。与此对应的, X^- 有较弱的还原性, 其中 F^- 的还原性最弱, 这种氧化还原性的变迁, 可以从它们的电负性或电子亲和势数值的变化表现出来。在所有元素中, 氟的电负性最大, 电负性及电子亲和势由 $\text{F}_2 \rightarrow \text{I}_2$ 依次减小。

在水溶液内有同样的变化规律。在所有物质中, 氟是最强的氧化剂, $E^\circ_{\text{X}_2/\text{X}^-}$ 由 $\text{F}_2 \rightarrow \text{I}_2$ 依次减小。

提示: 比较卤素单质及对应的卤离子的氧化性与还原性(共轭关系), 由卤素原子结构出发说明。

11—6 在卤素中, 为什么氟特别活泼? 为什么由氟至氯活泼性的变化特别突出?

解: 氟是卤素中原子半径最小的元素, 且氟原子的电子层结构为 $1s^2, 2s^2 2p^5$, 其次外层只有二个电子(从氟起其余卤素原子的次外层是 8 电子层或 18 电子层), 因此氟的原子核对最外层电子有最大的吸引力, 另外氟分子的键是共价键中最弱的, 因而氟是最活泼的非金属单质, 并且在卤素性质的变化趋势来看, 从氟至氯有着一个突跃。例如 F 的电负性是 4.10 而 Cl 是 2.83; $E^\circ_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = 2.87$ 而 $E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1.36$

提示: 从 F 和 Cl 在周期表的位置和原子结构的差异来

說明。

11—7 为什么在卤化物中，各种元素的最高氧化态都是以氟化物存在而不是以碘化物存在？

解：卤素中以氟原子为最小，电负性氟最大，所以各种元素在氟化物中呈现其最高氧化态。而碘的电负性仅 2.2，在一些碘化物中碘还呈正价而碘原子半径较大以致在碘化物中不一定能体现出其它元素的最高氧化态。

提示：由 F 和 I 电负性差别和原子大小说明

11—8 氯 (Cl) 的电负性比氧 (O) 的小，但为什么很多金属却比较容易和氯作用，而与氧作用反较难？

解：因为 Cl_2 的键能为 58.0 千卡/摩尔，比氧分子的 118.3 千卡/摩尔来得小，所以易于分解，至使很多金属比较容易和氯气作用，而与氧作用反而较难。另产物的挥发性也有影响。

提示：由 Cl_2 和 O_2 的键能差别来说明。

11—9 为什么 I_2 在 CCl_4 中是紫色而在苯中是红棕色？

解：因为 I_2 在非极性溶剂中，不产生络合作用，因此仅显示出类同于碘分子蒸气的紫色，而在极性溶剂和不饱和烃的溶剂中，由于 I_2 与溶剂之间的络合作用（设溶剂为 P，可表示为： $\text{I}_2 \cdots P$ ），形成 $\text{I}_2 \cdots P$ 这种形式的一种很弱的红棕色络合物。由于苯仍属于不饱和烃范畴，而 CCl_4 却为非极性溶剂，故 I_2 在 CCl_4 中呈紫色，而在苯中呈红棕色。

提示：在极性溶剂和不饱和烃溶剂中 I_2 和溶剂分子有络合物生成，呈红棕色，而在非极性溶剂中无此作用，呈 I_2 分子的颜色。

11—10 为什么在卤化氢中 HF 的熔点，沸点特别高？