

高等学校教学参考

无机化学例题与习题

南京化工学院
大连工学院
华东化工学院

无机化学教研室合编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

无机化学例题与习题

南京化工学院

大连工学院

华东化工学院

无机化学教研室合编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

无机化学例题与习题

南京化工学院

大连工学院 无机化学教研室合编

华东化工学院

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 19 插页 1 字数 462,000

1984年4月第1版 1984年11月第1次印刷

印数 00,001—20,400

书号 13010·0997 定价 3.65元

前 言

本书是为高等工业学校学生编写的无机化学例题与习题集。全书共分十一章,基本上按1980年修订的高等工业学校无机化学教学大纲规定的内容编写的。每章中首先分节简略介绍一些有关概念,然后对有关问题提出若干典型例题进行分析。有些例题采用多种解题方法进行比较,以便开阔读者解题思路。每章均有若干习题及部分计算题答案,某些难题还附有解题的提示。这些答案有利于学生检查自己的计算是否正确,提示则可开扩学生的思路。本书可作为无机化学的教学参考书,可供高等学校学习无机化学或普通化学的一年级学生使用,也可供从事无机化学或普通化学教学工作的教师参考。

参加本书编写工作的有南京化工学院张瑞钰(第三章)、夏琼(第十章)、费荣娟(第九章);大连工学院王立奎(第一章)、迟玉兰(第二章)、张淑媛、汤克峻(第五章)、辛剑(第十一章);华东化工学院张佩华(第六、八章)、马敬堂(第七章)、李芝香(第四章),全书由张瑞钰主编。初稿完成后,由北京工业学院无机化学教研室曹庭礼、郭炳南、吴琪之、白淑云、任荷云同志审阅,提出了许多有益的意见。限于编者的水平,书中难免仍有缺点或错误,欢迎读者批评指正。

编 者

1983.10.

目 录

第一章 化学反应速度和化学平衡	1
§ 1-1 化学反应速度.....	1
1. 化学反应速度的概念.....	1
2. 反应速度方程式.....	3
3. 阿仑尼乌斯公式.....	7
4. 催化剂与化学反应速度.....	12
§ 1-2 化学平衡.....	13
1. 气体.....	13
2. 平衡常数.....	19
3. 平衡组成的计算.....	32
4. 化学平衡的移动.....	39
习题.....	49
第二章 电离平衡	65
§ 2-1 水的电离与 pH 值.....	65
§ 2-2 强电解质的电离.....	67
§ 2-3 一元弱酸、弱碱的电离平衡.....	71
§ 2-4 同离子效应.....	81
§ 2-5 多元酸的电离.....	83
1. 硫酸的电离.....	84
2. 二元弱酸的电离平衡.....	88
3. 草酸溶液的电离平衡.....	92
4. 两种弱酸混合溶液中的电离平衡.....	96
5. 三元弱酸的电离平衡.....	98
§ 2-6 盐类的水解.....	101
1. 弱酸强碱盐的水解.....	101
2. 酸式盐溶液中的离子平衡.....	103
3. 关于弱酸弱碱盐水解的计算.....	108
4. 金属离子的水解.....	116
§ 2-7 缓冲溶液.....	118
习题.....	125
第三章 沉淀的生成和溶解	134
§ 3-1 溶度积.....	134

§ 3-2	沉淀反应	140
§ 3-3	分步沉淀	152
§ 3-4	沉淀的转化	155
§ 3-5	难溶盐的混合体系	158
§ 3-6	沉淀的溶解	165
	习题	170
第四章	氧化还原反应	178
§ 4-1	氧化还原反应	178
1.	氧化还原反应	178
2.	氧化还原反应方程式的配平	180
§ 4-2	原电池	186
1.	原电池	186
2.	奈斯特方程式	188
§ 4-3	电极电位的应用	192
1.	确定氧化剂与还原剂的相对强弱	192
2.	判断氧化还原反应进行的方向	192
3.	判断反应次序	196
4.	判断反应进行的程度	197
5.	已知原电池的电动势可测定离子浓度	201
6.	已知原电池的电动势可测定难溶盐的溶度积	203
§ 4-4	元素电位图与电位-pH图	205
1.	元素电位图	205
2.	电位图的应用	205
3.	电位-pH图	209
	习题	217
第五章	化学热力学基础	226
§ 5-1	内能	226
§ 5-2	反应的热效应 焓与焓变	226
1.	反应的热效应	226
2.	焓与焓变	227
3.	q_p 与 q_v 的关系	228
§ 5-3	化学反应热效应的计算	230

1. 盖斯定律	230
2. 由生成热计算反应热效应	231
3. 由燃烧热计算反应热效应	233
4. 由键能估算反应热效应	234
§ 5-4 焓	235
§ 5-5 自由焓	237
1. 自由焓	237
2. 自由焓变与平衡常数的关系 等温方程式	240
§ 5-6 水合离子的热力学函数	244
1. 水合离子的标准生成热	244
2. 水合离子的标准生成自由焓	245
3. 水合离子的标准焓	247
§ 5-7 气态离子的水合热	249
§ 5-8 自由焓变与电池电动势	251
§ 5-9 化学反应进行的方向与程度	255
习题	258
第六章 原子结构	271
§ 6-1 氢光谱和能级的概念	271
1. 计算谱线频率、波长和辐射能	272
2. 计算基态氢原子电离能	272
3. 计算氢原子的各允许能级能量值	273
§ 6-2 核外电子的运动状态	277
1. 量子数和波函数	278
2. 轨道所处的能级	281
§ 6-3 核外电子的排布和元素周期系	284
1. 核外电子的分布规律	284
2. 核外电子分布和元素周期系	287
3. 原子结构和元素性质的关系	289
习题	294
第七章 分子结构	303
§ 7-1 化学键的类型	303
1. 化学键的类型	303
2. 共价键的类型	305
§ 7-2 极性分子和非极性分子	307

§ 7-3 共价键理论	312
1. 电子配对理论	312
2. 杂化轨道理论	315
3. 价层电子对互斥理论	217
4. 分子轨道理论	326
§ 7-4 键能	333
§ 7-5 分子间力	340
习题	342
第八章 晶体结构	352
§ 8-1 有关晶体的一些概念	352
1. 晶体与非晶体	352
2. 晶格和晶胞	353
3. 配位数	355
§ 8-2 晶体类型	356
§ 8-3 离子晶体的晶格能	359
1. 晶格能的热力学计算方法	359
2. 晶格能的理论计算公式	363
§ 8-4 离子晶体的构型	365
1. 半径比规则	365
2. 离子的极化	368
习题	371
第九章 配位化合物	377
§ 9-1 配位化合物的概念和组成	377
§ 9-2 配位化合物中的化学键	383
1. 价键理论	383
2. 晶体场理论	386
§ 9-3 配位平衡及平衡常数	390
1. 稳定常数和不稳定常数	390
2. 逐级稳定常数	392
3. 积累稳定常数	392
4. 逐级不稳定常数	393
§ 9-4 配位化合物体系中各组分浓度的计算	404

§ 9-5	配位反应进行的方向	418
§ 9-6	溶解-配位平衡	425
§ 9-7	配位化合物的形成及对金属离子氧化还原性的影响	448
	习题	453
第十章	主族元素	463
§ 10-1	第 VIII 主族	463
§ 10-2	第 VI 主族	465
§ 10-3	第 V 主族	468
§ 10-4	第 III、IV 主族	471
§ 10-5	第 I、II 主族	477
§ 10-6	稀有气体	480
	习题	481
第十一章	副族元素	503
§ 11-1	钛及其化合物	503
§ 11-2	钒的化合物	505
§ 11-3	铬的化合物	508
§ 11-4	锰的化合物	518
§ 11-5	铁、钴和镍的化合物	525
§ 11-6	铜族元素及其化合物	535
§ 11-7	锌族元素及其化合物	542
	习题	551
附录一	有效数字及其运算规则	565
附录二	一元四次方程的求解法	573
附录三	本书所用单位的几点说明	575
附录四	电离常数	577
附录五	溶度积常数	578
附录六	标准电极电位	580
附录七	物质的生成热、自由焓和熵	587
附录八	某些水合离子的生成热、自由焓和熵	591
附录九	配合物的形成常数	593
附录十	0~100°C 水的蒸气压	599

第一章 化学反应速度和化学平衡

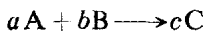
研究一个化学反应时,经常要考虑两个问题,即反应的快慢和反应进行的程度。前者是化学反应速度问题,后者是化学平衡问题。

§1-1 化学反应速度

1. 化学反应速度的概念

化学反应一旦发生,各反应物和生成物的浓度就不断地随着时间的推移而改变。化学反应速度一般以单位时间内任何一种反应物(或生成物)浓度的变化来表示。浓度一般用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 时间则视反应的快慢,可用秒(s)或分(min)等来表示,因此化学反应速度的单位一般为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 等。

应该指出,由于反应物的浓度随着时间的推移不断地在减少,当用单位时间内反应物的浓度变化来表示反应速度时,为了使速度的数值为正值,在速度表示式前要加“-”号。生成物的浓度随着时间的推移而增加,其速度数值当为正。例如:



$$v_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$v_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$v_C = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

还应指出:在恒温恒容条件下,各物质浓度变化量间的关系与化学反应方程式中各物质分子式前的系数相一致,所以 v_A 、 v_B 、

v_c 间的关系为

$$\frac{-\Delta[\text{A}]}{a \cdot \Delta t} = \frac{-\Delta[\text{B}]}{b \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}]}{c \cdot \Delta t} \quad (1-1)$$

由于化学反应中各物质的浓度每时每刻都在变化, 所以单位时间内浓度的变化(平均速度)还不能真实地反映出浓度随时间的变化关系, 只有当 Δt 趋近于无穷小时 ($\Delta t \rightarrow 0$) 的反应速度(瞬时速度)才能较精确地表示反应速度。

$$v = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}$$

或
$$v = -\frac{d[\text{A}]}{d t} \quad (\Delta t \rightarrow 0)$$

化学反应速度是由实验测出的。实验测出某一物质在不同时刻的浓度, 作出浓度随时间的变化曲线, 曲线上每点的斜率在数值上等于该时刻的瞬时速度 ($\text{A} \rightarrow \text{B}$, $v = -\frac{d[\text{A}]}{d t}$ 或 $v = +\frac{d[\text{B}]}{d t}$)。

例1-1 化合物 A 在溶液中分解成另外两种化合物 B 和 C, 实验测得下列数据:

时间/min	0	10	20	36	58	92	140
[A]/mol·L ⁻¹	0.10	0.084	0.071	0.054	0.037	0.020	0.0090

求 $t = 20\text{min}$ 时的瞬时速度。

解: 以 A 的浓度为纵坐标, 时间为横坐标, 作出浓度随时间变化的曲线图。任选一点 E (本题选了 $t = 20\text{min}$ 的那一点) 作曲线的切线。在切线上任取两点 H、F, 找出其坐标分别为: H(0, 0.094); F(28, 0.060)。

$$\text{切线的斜率} = \frac{0.060 - 0.094}{28 - 0} = -1.2 \times 10^{-3}$$

因为在某一时刻的瞬时速度等于曲线上该点斜率的负值。

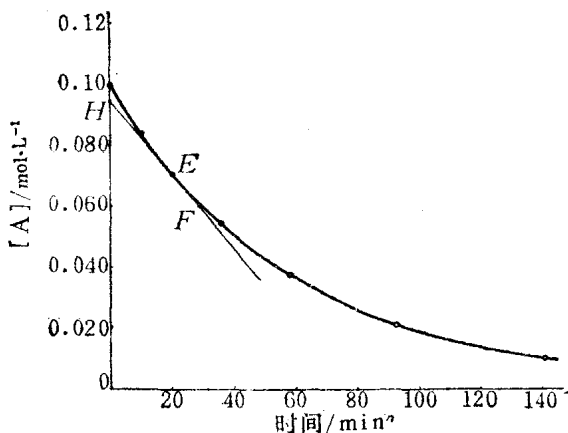


图 1-1

所以 $t = 20\text{min}$ 时的瞬时速度为 $1.2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

其它各点的瞬时速度可用同样方法求得。

反应速度主要取决于反应物的本性，此外还与反应物的浓度、反应温度和催化剂等因素有关。*内补给的*

2. 反应速度方程式

质量作用定律指出：温度一定时，反应速度与反应物浓度的乘积成正比。用以表示反应物浓度与反应速度关系的数学方程式为反应速度方程式。

反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C}$ 的反应速度方程式为：

$$v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

其中 x, y 分别为 A 和 B 的反应级数。反应级数是由实验确定的。 x, y 值不一定是整数，可以是分数，也可以是零。 k 为反应速度常数。

例1-2 反应 $2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{NOCl}(g)$ 在 -10°C 时测得下列数据：

次 数	初浓度/mol·L ⁻¹		生成 NOCl 的速度/mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹
	[NO]	[Cl ₂]	
1	0.10	0.10	0.18
2	0.10	0.20	0.35
3	0.20	0.20	1.45

试确定其反应级数并计算反应速度常数。

解：分析实验数据得出，当[NO]保持恒定时，[Cl₂]每增大2倍， v 增大2倍，可推论出 $v \propto [\text{Cl}_2]$ ；当[Cl₂]保持恒定，[NO]增大2倍， v 增大4倍；则 $v \propto [\text{NO}]^2$ ，所以这一反应的速度方程式为： $v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$ 。

反应级数的确定：对NO来说是二级反应；对Cl₂来说是一级反应。总的反应级数为三。

将任一组实验数据代入反应速度方程式：

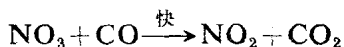
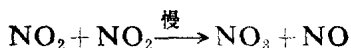
$$0.18 = k(0.10)^2(0.10)$$

$$k = \frac{0.18}{0.010 \times 0.10} = 1.8 \times 10^2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

答：反应级数为三，反应速度常数为 $1.8 \times 10^2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

对于基元反应来说，反应速度方程式中物质浓度的指数与化学反应方程式中相应物质分子式前的系数相一致。若已知某一反应的机理(历程)，则可根据基元反应的化学反应方程式，直接应用质量作用定律来确定总的反应速度方程式。

例1-3 当温度低于500K时，反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ 的反应机理为：



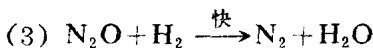
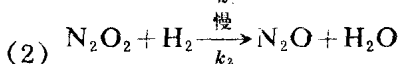
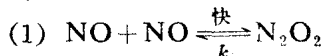
确定总反应的速度方程式。

解：一个复杂的化学反应所经历的各步简单反应都是基元反应。总反应速度由速度最慢的那一步基元反应所控制。所以，反应速度应由 $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ 步骤决定：

$$v = k[\text{NO}_2][\text{NO}_2] = k[\text{NO}_2]^2$$

第二步基元反应的速度较快， $[\text{CO}]$ 不影响总的反应速度。

例1-4 反应 $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应机理如下：



确定总反应速度方程式。

解：根据基元反应(2)：

$$v = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] \quad \textcircled{1}$$

N_2O_2 是第一步反应的产物，该反应很快达到平衡：

$$\therefore K_1 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

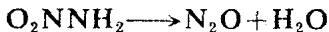
$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = K_1[\text{NO}]^2 \quad \textcircled{2}$$

将式②代入式①得： $v = k_2 K_1 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$

答：此反应的总反应速度方程式为 $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

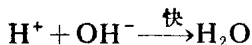
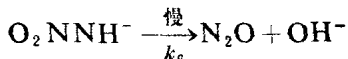
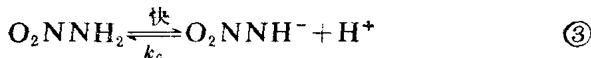
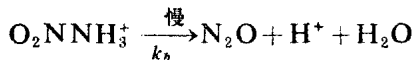
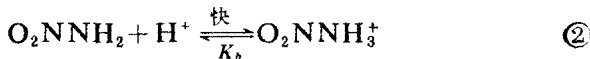
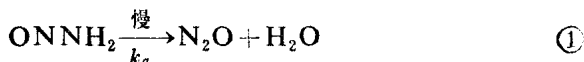
在通常情况下，根据化学反应方程式并不能确定反应机理。如果由实验已确定了反应速度方程式，则根据反应速度方程式可帮助我们推测出合理的反应机理。

例 1-5 硝酰胺 (O_2NNH_2) 在水溶液中缓慢地分解，其反应式为：



实验确定的速度方程式为 $v = k \frac{[\text{O}_2\text{NNH}_2]}{[\text{H}^+]}$ ，问：

(1) 下列反应机理中哪一种较为合适?



(2) k_x 与你所选择的反应机理相对应的 k 或 K 的关系如何?

解: (1) 首先确定各种机理所对应的总的反应速度方程式:

$$v = k_a [\text{O}_2\text{NNH}_2] \quad \textcircled{1}$$

$$v = k_b [\text{O}_2\text{NNH}_3^+] \quad \textcircled{2}$$

因为

$$K_b = \frac{[\text{O}_2\text{NNH}_3^+]}{[\text{O}_2\text{NNH}_2][\text{H}^+]}$$

$$[\text{O}_2\text{NNH}_3^+] = K_b [\text{O}_2\text{NNH}_2][\text{H}^+]$$

所以

$$v = k_b K_b [\text{O}_2\text{NNH}_2][\text{H}^+] = k [\text{H}^+][\text{O}_2\text{NNH}_2]$$

$$v = k_c [\text{O}_2\text{NNH}^-] \quad \textcircled{3}$$

$$K_c = \frac{[\text{O}_2\text{NNH}^-][\text{H}^+]}{[\text{O}_2\text{NNH}_2]}$$

$$[\text{O}_2\text{NNH}^-] = \frac{K_c [\text{O}_2\text{NNH}_2]}{[\text{H}^+]}$$

$$v = k_c K_c \frac{[\text{O}_2\text{NNH}_2]}{[\text{H}^+]} = k' \frac{[\text{O}_2\text{NNH}_2]}{[\text{H}^+]}$$

根据反应机理所确定的反应速度方程式与由实验所确定的反应速度方程式相符合时, 则这一反应机理可能是合理的 (有时反应机理的确定还需要其它的实验事实或理论知识)。所以反应机理式③

是其中较为合适的一种。

$$(2) v_{\text{正}} = k_c K_c \frac{[\text{O}_2\text{NNH}_2]}{[\text{H}^+]}$$

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} \frac{[\text{O}_2\text{NNH}_2]}{[\text{H}^+]}$$

$$\therefore k_{\text{正}} = k_c K_c$$

3. 阿仑尼乌斯公式

化学反应速度受温度的影响，对于大多数反应来说，温度升高，反应速度增大。这是由于反应速度常数增大的结果。阿仑尼乌斯(Arrhenius)公式表示了温度与反应速度常数间的关系。

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1-2)$$

式中 k ——反应速度常数； E_a ——反应的活化能； A ——频率因子(与碰撞频率有关的物理量)； R ——气体常数； T ——热力学温度。

将式(1-2)两边分别取对数得：

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

或
$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A \quad (1-3)$$

对于不同温度 T_1 、 T_2 和相应的速度常数 k_1 、 k_2 的关系，可按阿仑尼乌斯公式先写出：

$$\lg k_2 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \lg A \quad (1-3.1)$$

$$\lg k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_1} + \lg A \quad (1-3.2)$$

从式(1-3.1)减去式(1-3.2)得：

$$\lg k_2 - \lg k_1 = \frac{E_a}{2.303RT_1} - \frac{E_a}{2.303RT_2}$$

$$\lg\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \quad (1-4)$$

根据阿仑尼乌斯公式可求出反应的活化能和不同温度下的速度常数。

例1-6 实验测得反应 $\text{CO}(g) + \text{NO}_2(g) = \text{CO}_2(g) + \text{NO}(g)$ 在不同温度下的速度常数如下:

$t / ^\circ\text{C}$	$k / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
327	0.0280
377	0.220
427	1.30
477	6.00
527	23.0

求此反应的活化能。

解法一: 由式(1-3)可知, $\lg k$ 与 $1/T$ 是直线关系。直线的斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$, 根据已知条件作 $\lg k-1/T$ 图:

$t / ^\circ\text{C}$	T / K	$1/T$	k	$\lg k$
327	600	1.67×10^{-3}	0.0280	-1.55
377	650	1.54×10^{-3}	0.220	-0.658
427	700	1.43×10^{-3}	1.30	0.114
477	750	1.33×10^{-3}	6.00	0.778
527	800	1.25×10^{-3}	23.0	1.36

$$\text{直线的斜率} = \frac{-1.55 - 1.36}{1.67 \times 10^{-3} - 1.25 \times 10^{-3}} = -6.93 \times 10^3$$

$$\text{即} \quad -\frac{E_a}{2.303R} = -6.93 \times 10^3$$

$$\begin{aligned} E_a &= 2.303 \times 8.315 \times 6.93 \times 10^3 \times 10^{-3} \\ &= 133 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$