

工科课程提高与应试丛书

无机化学典型题解析及自测试题

岳红 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 全书由两部分组成。第一部分为典型题解析。每章给出了相应章节的内容提要,并从众多试题、例题和习题中精选了一些典型题进行了分析及详解,同时在题后评注中点明了解题要点。第二部分为自测试题。根据考研和课程考查的需要,设计成难度不同的三套试题,读者可以根据自己的需要选做。书后附录为习题及试题答案,以利读者自测之需。

本书可以用于化学、化工、应用化学、环境化学、材料科学、生物、医药等专业学生学习无机化学时的辅助教材,特别是对考研学生有较大的帮助,也适于相关专业学生和教师阅读。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学典型题解析及自测试题/岳红编.—西安:
西北工业大学出版社,2001.11
(工科课程提高与应试丛书)
ISBN 7-5612-1407-3

I. 无... II. 岳... III. 无机化学—高等学校—解
题 IV. 061-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第068834号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路127号,邮编710072 电话:029-8493844

网 址:<http://www.nwpup.com>

印 刷 者:陕西向阳印务有限公司

开 本:850mm×1168mm 1/32

印 张:12.125

字 数:310千字

版 次:2002年3月 第1版 2003年3月 第2次印刷

印 数:6001~9000册

定 价:16.00元

前 言

在科学技术高速发展的今天,无机化学领域也非常的活跃。无机化学不仅是化学、化学工程、环境化学、应用化学、材料科学、生物、医药等专业必修的一门主课,也是考研的专业基础课之一。更为重要的是,这门课讲述的是掌握化学、材料学、环境化学、生物工程等高新科学技术必备的化学基础知识。

本书作为无机化学课程的辅助教材,精辟地总结了各章的基本概念及重点、难点,是作者多年教学经验的总结。读者在学习“无机化学”教材各章节内容并对概念总结归纳后,阅读该书相应章节的重点及难点部分,定会感觉总结之清晰,语言之简练和严密。该书本着从多方面启发读者思路的原则,设计了形式多样的习题并附有答案,体现了步步深入,循序渐进的特点。本书所收集的例题、习题及自测试题均有一定的难度和深度,从不同侧面加深了“无机化学”这门课程的学习,有些题目用来强化和深化概念,而另有些题目则体现了技巧性和灵活性,有利于促进课程的学习。

《无机化学典型题解析及自测试题》的出版,必将对“无机化学”课程的教与学产生很大的帮助和促进,希望各位读者能够喜欢,并且从中受益。

由于编者水平和经验有限,书中定会存在不妥之处,恳请读者不吝赐教。

岳红

2001年6月30日

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertong.com

目 录

第一部分 典型题解析

第一章 化学动力学基础	1
一、内容提要	1
二、典型题解析	4
三、习题一	14
第二章 化学热力学概论	20
一、内容提要	20
二、典型题解析	31
三、习题二	50
第三章 酸碱平衡	58
一、内容提要	58
二、典型题解析	65
三、习题三	73
第四章 沉淀溶解平衡	77
一、内容提要	77
二、典型题解析	80
三、习题四	90
第五章 氧化还原平衡	95
一、内容提要	95
二、典型题解析	104
三、习题五	115

第六章 配位平衡	123
一、内容提要	123
二、典型题解析	126
三、习题六	139
第七章 原子结构	144
一、内容提要	144
二、典型题解析	151
三、习题七	159
第八章 分子结构	166
一、内容提要	166
二、典型题解析	174
三、习题八	183
第九章 配合物结构	189
一、内容提要	189
二、典型题解析	194
三、习题九	202
第十章 晶体结构	210
一、内容提要	210
二、典型题解析	218
三、习题十	223
第十一章 s 区元素	231
一、内容提要	231
二、典型题解析	238
三、习题十一	244
第十二章 p 区元素	252
一、内容提要	252
二、典型题解析	261
三、习题十二	268

第十三章 d 区和 ds 区元素	279
一、内容提要	279
二、典型题解析	287
三、习题十三	297
第十四章 f 区元素	309
一、内容提要	309
二、典型题解析	321
三、习题十四	324

第二部分 自测试题

自测试题一.....	327
自测试题二.....	332
自测试题三.....	337

附录 习题及试题答案

一、习题答案	342
二、试题答案	374

参考文献.....	380
-----------	-----

第一部分 典型题解析

第一章 化学动力学基础

一、内 容 提 要

化学反应速率、反应机理的研究属于化学动力学的研究范围。

化学反应速率是指化学反应进行的快慢。研究化学反应速率必须考虑时间因素和反应历程,揭示反应物质的结构与反应性能的关系,从而了解物质进行化学反应的内在依据。了解多种外界条件(浓度、压力、温度、催化剂)对化学反应速率的影响,以便能有效地掌握化学反应规律,为我所用。

(一) 化学反应速率的概念

1. 化学反应转化速率

当化学反应的计量方程式为

$$0 = \sum_B \gamma_B B$$

并有

$$\dot{\zeta} = d\zeta/dt = \frac{1}{\gamma_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (1.1)$$

式中 ζ ——反应进度, mol;

γ_B ——物质 B 的化学计量数,对于反应物取负数,对于生成

物取正数；

dn_B ——物质 B 的物质的量的变化, mol；

$\dot{\xi}$ ——转化速率, 表明反应进度对时间的变化率, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2. 定容反应的反应速率

定容反应的体积不随时间而改变, 物质 B 的物质的量的浓度

$c_B = n_B/V$, 则式(1.1)可写成

$$\dot{\xi} = \frac{V}{\gamma_B} \frac{dc_B}{dt}$$

那么

$$v = \dot{\xi} / V = \frac{1}{\gamma_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (1.2)$$

式中 v ——定容条件下的反应速率, 即反应系统单位体积的转化速率。

3. 平均速率和瞬时速率

反应的平均速率是在某一时间间隔(Δt)内, 物质 B 浓度变化(Δc_B)的平均值, 表示为

$$\bar{v} = \frac{1}{\gamma_B} \frac{\Delta c_B}{\Delta t} \quad (1.3)$$

反应的瞬时速率是当 Δt 趋于无限小时的平均速率的极限值, 表示为

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v} \quad (1.4)$$

(二) 反应速率理论和反应机理

1. 有效碰撞理论

有效碰撞理论是以分子运动论为基础。在一定的温度下, 反应物分子间的碰撞导致反应的发生, 但是, 只有具有一定能量的活化分子(活化分子的能量大于活化能), 以适宜的方位相互碰撞, 才是导致反应发生的有效碰撞。因此, 活化能愈低, 活化分子数愈多, 有

效碰撞的机率愈快,反应速率愈快。

2. 过渡状态理论

过渡状态理论是以量子力学的方法对反应的“分子对”相互作用过程中的势能变化进行推算。该理论认为,化学反应不是反应物只通过简单碰撞就变成产物,而是当两个具有足够能量的反应物分子相互接近时,分子的价键要经过重排,即分子内各种作用的能量要经过重新分配,形成一个中间过渡状态后方能变成产物分子。

$$\Delta_r H_m^\ominus = E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})} \quad (1.5)$$

式中 $\Delta_r H_m^\ominus$ ——反应的标准摩尔焓变,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$E_{a(\text{正})}, E_{a(\text{逆})}$ ——反应前后反应物的活化能。

(三)影响反应速率的因素

1. 浓度对反应速率的影响

任一化学反应 $aA + bB \longrightarrow eE + dD$ 反应物浓度与反应速率的关系是通过速率方程式表示的,其表达式如下:

$$v = kc_A^m c_B^n \quad (1.6)$$

式中 k ——反应的速率常数;

c_A, c_B ——反应物的浓度;

$m + n$ ——反应级数,可以是整数、分数、零,通常 $m \neq a$, $n \neq b$ 。

当任一化学反应是基元反应时,速率方程式可以表示为:

$$v = kc_A^a c_B^b \quad (1.7)$$

其中 $m = a, n = b$,该式也称为质量作用定律。

2. 温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响主要体现在对速率常数的影响,由阿伦尼乌斯方程表示之:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

或

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (1.8)$$

式中 A ——频率因子;

E_a ——实验活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

通常, 反应的 E_a 愈小, T 愈高, k 值愈大, 反应速率愈快。

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图是一条直线, 直线的斜率是 $-\frac{E_a}{R}$, 截 $\ln A$ 。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1.9)$$

此式说明, 对于同一反应, 升高同样的温度, 在低温区 k 值增大的倍数比高温区大, 既在低温区用升高温度的方法加快反应速率更加显著、有效。对于不同反应, 升高相同的温度, E_a 大的反应 k 值增大的倍数多, 既反应速率加快的幅度大。

3. 催化剂对反应速率的影响

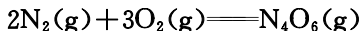
催化剂加快反应速率是通过改变反应机理 (E_a 小的途径) 实现的。

$$\ln \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = - \frac{E_{a(\text{正})} - E_{a(\text{逆})}}{RT} + \ln \frac{A_{\text{正}}}{A_{\text{逆}}} \quad (1.10)$$

因为催化剂只能改变反应机理, 并不改变反应的始态、终态, 对正、逆反应速率的影响相同, 所以, 并不改变平衡状态, 只是缩短了达到平衡的时间。

二、典型题解析

例 1.1 一定条件下, 在一恒容 (体积不变) 的容器中, 反应



起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 2.00 3.00 0.00

2s 后浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 1.96 2.94 0.02

试计算以 N_2 , O_2 , N_4O_6 的浓度改变表示的反應的平均速率。

解 根据化学反应平均速率的定义

$$\bar{v} = \frac{1}{\gamma_B} \frac{\Delta C_B}{\Delta t}$$

当以 N_2 的浓度变化表示时, 反应的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v}_{N_2} &= \frac{1}{\gamma_{N_2}} \frac{\Delta C_{N_2}}{\Delta t} = \\ &= -\frac{1}{2} \times \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \\ &= -\frac{1}{2} \times \frac{1.96 - 2.00}{2 - 0} = \\ &= 0.01 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})\end{aligned}$$

当以 O_2 的浓度变化表示时, 反应的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v}_{O_2} &= \frac{1}{\gamma_{O_2}} \frac{\Delta C_{O_2}}{\Delta t} = \\ &= \frac{1}{-3} \times \frac{2.94 - 3.00}{2 - 0} = \\ &= 0.01 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})\end{aligned}$$

当以 N_4O_6 的浓度变化表示时, 反应的平均速率为

$$\begin{aligned}\bar{v}_{N_4O_6} &= \frac{1}{\gamma_{N_4O_6}} \cdot \frac{\Delta C_{N_4O_6}}{\Delta t} = \\ &= \frac{1}{1} \times \frac{0.02 - 0.00}{2 - 0} = \\ &= 0.01 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})\end{aligned}$$

答 以 N_2, O_2, N_4O_6 的浓度变化表示的 reaction 的平均速率均是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

【评注】 注意化学反应平均速率的定义式中, 对于反应物, γ_B 取负值; 对于产物, γ_B 取正值。 ΔC_B 是反应发生一段时间后的浓度与起始浓度的差, 即 $(C_2 - C_1)$, 因此, 计算所得到的反应速率不会、也不应该出现负值。从以上的计算不难看出 $\bar{v}_{N_2}, \bar{v}_{O_2}, \bar{v}_{N_4O_6}$ 的关系为

$$-\frac{1}{2} \times \frac{\Delta C_{N_2}}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \times \frac{\Delta C_{O_2}}{\Delta t} = \frac{1}{1} \times \frac{\Delta C_{N_4O_6}}{\Delta t}$$

例 1.2 反应 $2\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NOBr}$ 的机理如下:

步骤 1 $\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{NOBr}_2$

步骤 2 $\text{NOBr}_2 + \text{NO} \longrightarrow 2\text{NOBr}$

(1) 假若步骤 1 是慢反应, 步骤 2 是快反应, 则速率方程式为何?

(2) 假若步骤 1 是快反应, 步骤 2 是慢反应, 则速率方程式又为何?

(3) 由实验测得该反应的速率方程式是

$$v = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{Br}_2}$$

那么, 对于步骤 1 和步骤 2 能得出什么结论?

(4) 根据实验测得的速率方程式能否判断该反应一定是基元反应, 并且反应式为



【分析】 这是一道研究反应机理的习题。速率方程式的书写必须以实验事实确定反应级数, 进而确定速率方程式; 反之, 如果实验测得速率方程式却不能肯定反应机理。要确证反应机理不仅需要实验测得的速率方程式, 还需要其它的实验事实, 如测定各基元反应的活化能等。

解 (1) 速率方程式适用于各基元反应。当步骤 1 是慢反应, 步骤 2 是快反应时, 根据总反应速率由最慢的基元反应的反应速率所决定, 所以, 速率方程式应该表示为

$$v = kC_{\text{NO}}C_{\text{Br}_2}$$

步骤 1 也称为定速反应。

(2) 当步骤 1 是快反应, 而步骤 2 是慢反应时, 同理, 速率方程式应表示为

$$v = kC_{\text{NOBr}_2}C_{\text{NO}}$$

其中 C_{NOBr_2} 是中间产物的浓度, 要换算成起始反应物的浓度, 从步

骤 1 可得

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}$$

$$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} C_{\text{NOBr}_2}$$

达到平衡时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$

所以

$$k_{\text{正}} C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2} = k_{\text{逆}} C_{\text{NOBr}_2}$$

那么

$$C_{\text{NOBr}_2} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2}$$

代入速率方程式有

$$v = k \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} C_{\text{NO}} C_{\text{Br}_2} C_{\text{NO}}$$

整理后得

$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

(3) 由实验测得的该反应的速率方程式是

$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

与(2)得出的结论一致, 所以, 可初步认为对于步骤 1 是快反应, 而对于步骤 2 是慢反应。

(4) 由实验测得的该反应的速率方程式是

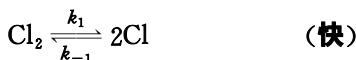
$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{Br}_2}$$

不能得出该反应是基元反应, 也不能排除该反应是基元反应的可能。因为, 仅由速率方程式既可以得出是二步的反应机理, 又可以得出是一步的反应机理。本题所给实验事实不足, 不能得出肯定的结论。

例 1.3 一氧化碳与氯气在高温下作用得光气, 实验测得反应的速率方程式为

$$\frac{dC_{\text{COCl}_2}}{dt} = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

有人建议其反应机理为





(1) 试说明这一机理与速率方程式是否一致。

(2) 指出速率方程式中的 k 与反应机理中速率常数 $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ 之间的关系。

【分析】 题目中所给 $k, k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ 都是指速率常数, 它是反应速率和反应物浓度之间的比例常数。如 k_1 是指氯气分解为两个 Cl 的速率与 C_{Cl_2} 之间的比例常数。要特别注意速率常数与平衡常数的区别, 否则, 在推导过程中极易出现错把速率常数当作平衡常数处理, 引入 $C_{\text{Cl}}^2 = k_1 C_{\text{Cl}_2}$ 关系式, 从而得出错误的结论。

解 (1) 根据化学反应的速率取决于最慢的基元反应的速率, 速率方程式为

$$v = k_3 C_{\text{COCl}} C_{\text{Cl}_2}$$

式中含有中间产物 COCl 的浓度, 将其换成反应物的浓度。由化学平衡可知, 当达到平衡时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 所以

$$k_1 C_{\text{Cl}_2} = k_{-1} C_{\text{Cl}}^2$$

那么

$$C_{\text{Cl}} = \sqrt{\frac{k_1 C_{\text{Cl}_2}}{k_{-1}}}$$

同理有

$$k_2 C_{\text{Cl}} C_{\text{CO}} = k_{-2} C_{\text{COCl}}$$

$$C_{\text{COCl}} = \frac{k_2 C_{\text{Cl}} C_{\text{CO}}}{k_{-2}}$$

将其代入速率方程式中

$$v = k_3 \frac{k_2 C_{\text{Cl}} C_{\text{CO}}}{k_{-2}} C_{\text{Cl}_2} =$$

$$k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1 C_{\text{Cl}_2}}{k_{-1}}} C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2} =$$

$$k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2} = k C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

从推导可知,上述机理与速率方程式是一致的。

(2) 该速率方程式中的 k 与反应机理中速率常数之间的关系为:

$$k = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$$

例 1.4 在 298K 时, 化学反应 $aA + bB = eE + dD$ 实验数据如下:

实验号	A 的初始浓度/mol · L ⁻¹	B 的初始浓度/mol · L ⁻¹	v /mol · L ⁻¹ · s ⁻¹
1	1.0	1.0	1.2×10^{-2}
2	2.0	1.0	2.4×10^{-2}
3	1.0	2.0	4.8×10^{-2}

(1) 写出反应的速率方程式, 确定反应级数;

(2) 计算速率常数 k 。

解 (1) 方法一 根据实验数据分析、推断 m, n , 从而确定速率方程式。

根据实验号 1, 2 数据分析知, 当 B 的浓度不变, A 的浓度增大为原来的 2 倍, 反应速率也增加为原来的 2 倍, 反应速率与 A 的浓度成正比, $m=1$; 根据实验号 1, 3 数据分析知, 当 A 的浓度不变时, B 的浓度增大为原来的 2 倍, 反应速率增加为原来 2^2 倍, 说明反应速率与 B 的浓度的平方成正比, $n=2$ 。因此, 反应的速率方程式为

$$v = k C_A C_B^2$$

反应级数是三。

方法二 将实验数据代入 $v = k C_A^m C_B^n$ 中计算得到 m, n 。

将实验号 1, 2 数据代入速率方程式中有

$$\begin{cases} 1.2 \times 10^{-2} = k \times 1.0^m \times 1.0^n \\ 2.4 \times 10^{-2} = k \times 2.0^m \times 1.0^n \end{cases}$$

两式相除得

$$\frac{1.2 \times 10^{-2}}{2.4 \times 10^{-2}} = \frac{k \times 1.0^m \times 1.0^n}{k \times 2.0^m \times 1.0^n}$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2} \right)^m$$

所以

$$m = 1$$

同理,将实验号 1,3 数据代入速率方程式中有

$$n = 2$$

反应级数是

$$m + n = 3$$

速率方程式是

$$v = kC_A C_B^2$$

(2)将任一组实验数据代入速率方程式中,即可求得速率常数

$$k = \frac{v}{C_A C_B^2} =$$

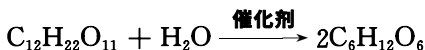
$$\frac{1.2 \times 10^{-2}}{1.0 \times 1.0^2} =$$

$$1.2 \times 10^{-2} \quad (\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

答 该反应的速率方程式为 $v = kC_A C_B^2$, 是三级反应, 速率常数是 $1.2 \times 10^{-2} \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

【评注】对于任一化学反应,不可直接由反应方程式写出速率方程式,通常情况下, $m \neq a, n \neq b$ 。反应级数只能由实验数据分析或计算得到,进而写出速率方程式。只有在明确给定反应是基元反应时,才能由反应方程式直接写出速率方程(质量作用定律) $v = kC_A^a C_B^b$ 。

例 1.5 蔗糖催化水解反应



是一级反应。在 25°C 时,其速率常数为 $5.7 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, 问:

(1)浓度为 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液分解 10% 需要多少时间?

(2)若反应活化能为 $110 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么在什么温度时反应速

率是 25°C 时的十分之一。

【分析】这是一道浓度与时间定量关系的题。对于任意一级反应有

$$v = kC_A$$

即

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

分离变量

$$-\frac{dC_A}{C_A} = kdt$$

积分

$$-\int_{C_{0(A)}}^{C_{t(A)}} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t kdt$$

k 与浓度无关, 为常数, 积分得

$$\ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} = -kt$$

此式用于确定一级反应物 A 的浓度与时间的关系。

解 (1) 因为所给反应是一级反应, 所以有关系式成立

$$\ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} = -kt$$

$$\begin{aligned} t &= - \left(\ln \frac{C_{t(A)}}{C_{0(A)}} \right) / k = \\ &= - \left(\ln \frac{1 \times (1 - 0.10)}{1} \right) / 5.7 \times 10^{-5} = \\ &= 1.85 \times 10^3 \quad (\text{s}) \end{aligned}$$

$$(2) \text{ 根据 } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

由题意知: $k_2 = \frac{1}{10} k_1$ 代入上式得

$$\ln \frac{k_1/10}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{1}{10} = \frac{110 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{T_2 - 298}{298 T_2} \right)$$