

课程名称 无机化学与分析化学 考试时间 120 分钟

题号	一	二	三	四(1)	四(2)	四(3)	四(4)	四(5)	总成绩
得分									

阅卷教师签字_____

一、是非题 (正确的用“√”表示,错误的用“x”表示,每小题1分,共5分)

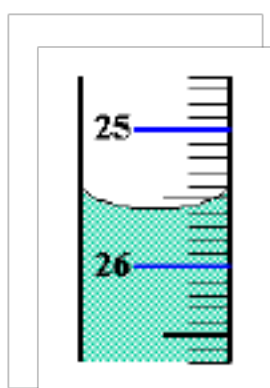
1. 一般情况下,不论反应是放热还是吸热,温度升高,反应速率都增大。 ()
2. 还原性最强的物质应该是电极电位最低的电对中的还原型物质。 ()
3. 基态氢原子的能量具有确定值,但它的核外电子的位置不确定。 ()
4. s 电子在球面轨道上运动, p 电子在双球面轨道上运动。 ()
5. 依据能级由低到高顺序、遵守 Pauli 不相容原理排布电子就能写出基态原子的电子组态。 ()

二、单项选择题(在每小题的四个备选答案中,选出一个正确答案,并将正确答案的序号填在题干的括号内。每小题2分,共30分)

1. 正常人血浆中每 100mL 含(摩尔质量为 23g/mol)Na⁺ 326 mg, (摩尔质量为 40 g/mol)Ca²⁺ 10mg 它们的物质的量浓度 (mmol/L) 为: ()

- A. 142mmol/L 2.5mmol/L B. 142mmol/L 27mmol/L
C. 27mmol/L 2.5 mmol/L D. 2.5mmol/L 142mmol/L

2. 在用 0.1002 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液滴定 25.00 ml 某浓度的 HAc 溶液时,滴定管液面如左图所示,其读数应为下列数据中的 ()



- A. 25.6 ml B. 25.60 ml C. 26.40 ml D. 26.4 ml

3. 反应 $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2(\text{l}) + 4 \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在确定条件下进行,当 $\xi = 2.0 \text{ mol}$ 时,消耗掉 O_2 的物质的量是_____ ()

- A. 2.0 mol B. 0.50 mol C. 8.0 mol D. 4.0 mol

4. 对于某放热且熵增的反应,下述说法正确的是 ()

- A. 高温下能自发 B. 低温下可能自发 C. 都不能自发 D. 都能自发

5. 某缓冲溶液含有等浓度的 B 和 HB, 已知 B 的 K_b 为 1.0×1.0^{-10} , 此溶液在 25℃ 时的 pH 是 ()

线
订
装
封
密

线
订
装
封
密

线
订
装
封
密

名
姓

号
学

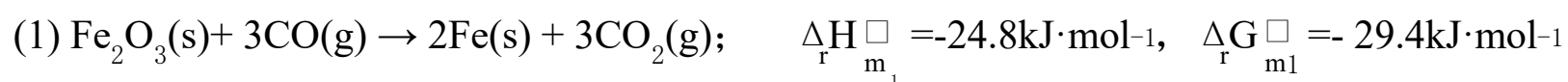
级
班

三、填空题(每空 1 分, 共 15 分)

1. H_2O 中的 O 发生_____杂化, 分子构型为_____。
2. $\text{Co} [(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5] \text{SO}_4$ 配合物的内界与外界之间以_____键相结合, 而配合物的中心原子与配体之间以_____键相结合。
3. 基元反应 $\text{A}(\text{s})+2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$ 的质量作用定律表达式:_____和反应级数:_____。
4. 原子序数为 28 的元素的核外电子排布式:_____
5. $n = 3, l = 1$ 的原子轨道属_____能级, 该能级有_____个简并轨道
6. 利用下列反应: $\text{Sn}^{2+}(0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})+\text{Cd}^{2+}(0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})\rightarrow\text{Sn}^{4+}(0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})+\text{Cd}(\text{s})$ 组成原电池 (298K)。该电池组成式为_____, 其中负极发生_____反应, 正极发生_____反应。电池电动势为_____, 电池反应的平衡常数 $\lg K =$ _____。(已知: $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.154\text{V}$, $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.336\text{V}$)
7. 配合物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的名称:_____

四、计算题 (每小题 10 分, 共 50 分)

1. 已知:



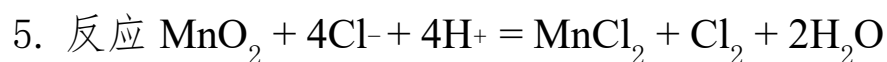
试求下列反应 (4) $\text{FeO}(\text{s})+\text{CO}(\text{g})\rightarrow\text{Fe}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})$ 在 298.15K, 标准状态下的 $\Delta H_{\text{r}, \text{m}4}^\ominus$ 、 $\Delta G_{\text{r}, \text{m}4}^\ominus$ 和 $\Delta S_{\text{r}, \text{m}4}^\ominus$

2. 用有关热力学函数计算 $\Delta_r G_m^\square$ 、 $\Delta_r H_m^\square$ 、 $\Delta_r S_m^\square$ (不随温度变化)。

	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
$\Delta_r G_m^\square / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-437.2	77.1	-527.8
$\Delta_r H_m^\square / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-505.8	105.6	-667.0
$S_m^\square / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	167.4	72.7	-56.8

3. 常温常压下 H_2S 在水中的溶解度为 0.10mol/L , 试求 H_2S 饱和溶液中 $\text{C}(\text{H}^+)$ 、 $\text{C}(\text{S}^{2-})$ 、 pH 值以及的 H_2S 解离度。 $(\text{Ka}_1=1.1 \times 10^{-7} \quad \text{Ka}_2=1.3 \times 10^{-13})$

4. 欲配制 $\text{pH}=5, \text{C}(\text{HOAc})=0.2\text{mol/L}$ 的缓冲溶液 1.0L , 需要加入 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体多少克、需要 2.0mol/LHOAc 多少毫升? 若在此缓冲溶液中加入 0.1mol 固体 NaOH (不计体积影响), 溶液的值改变多少?



(1) 判断标准状态时反应进行的方向。

(2) 当使用浓盐酸 $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Mn}^{2+}]$ 、 P_{Cl_2} 均为标准状态时, 判断反应自发进行的方向。

(已知: $E^{\ominus}_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1.224\text{V}$, $E^{\ominus}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.358\text{V}$)

第一章 原子结构和元素周期系

1-1. 答: (1) $3 \times 3 + C_3^2 \times C_3^1 = 18$

(2) $2 \times 3 + C_2^2 \times C_3^1 = 9$

1-2. 答: 出现两个峰

1-3. 答: $A_r = 78.9183 \times 50.54\% + 80.9163 \times 49.46\% = 79.9065$

1-4. 解: $f_{203\text{Tl}} = x$, $f_{205\text{Tl}} = y$, 则有 $x + y = 100\%$, $202.97x + 204.97y = 204.39$ 由此得到 $f_{203\text{Tl}} = 29\%$
 $f_{205\text{Tl}} = 71\%$

1-5. 解: $M_{\text{AgCl}} : M_{\text{AgI}} = 143.321(107.868 + A_r) = 1 : 1.63810$
 $A_r = 126.91$

1-6. 解: $\Delta A_r = 195.078 - 194.753 = 0.325$

1-8. 答: 因为元素的相对原子质量的取值决定于两个因素: 一, 同位素相对原子质量的准确性。另一是某元素同位素丰度测量准确性。对于那些只有一种同位素丰度特别大的元素, 同位素测量不准确对原子影响较小。而几个同位素丰度较大的原子量准确性就不高。

1-9. 答: 地球上所有比氢重的原子, 是在形成太阳系时从其它星体喷发物质中俘获的。

1-13. 解: (1) $r = c/\lambda = (3 \times 10^8) / (633 \times 10^{-9}) = 4.74 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 氦-氦激发是红光

(2) $r = c/\lambda = (3.0 \times 10^8) / (435.8 \times 10^{-9}) = 6.88 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 汞灯发蓝光

(3) $r = c/\lambda = (3.0 \times 10^8) / (670.8 \times 10^{-9}) = 4.47 \times 10^{14} \text{ Hz}$ 锂是紫红

1-14. 解: $r = E/h = (190 \times 10^3) / (6.02 \times 10^{23} \times 6.63 \times 10^{-34}) = 4.7676 \times 10^{14} \text{ Hz}$

$\lambda = c/r = (3 \times 10^8) / (4.7676 \times 10^{14}) = 638 \text{ nm}$

1-17. 解: $r = E/h = (310 \times 10^3) / (6.63 \times 10^{-34} \times 6.02 \times 10^{23})$ 则 $\lambda = c/r = 397 \text{ nm}$

1-18. 解: $\lambda = h \times z / E = (6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 6.02 \times 10^{23}) / (305 \times 10^3) = 392 \text{ nm}$ 属于紫外层

当 $\lambda = 320 \text{ nm}$ 时, 则此时光的能量 $E = 5.64 \times 10^{-19} > E_{\text{最低}}$, 所以会解离

1-19. 解: $\Delta E = hc/\lambda = (6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8) / (103 \times 10^{-9}) = 10.2 \text{ eV}$ $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ $E_2 = -3.4 \text{ eV}$

它相应于氢原子核外电子的 L-K 跃迁

1-21. 解: $M_{\text{H}} = 7.02 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.165 \times 10^{-26} \text{ kg}$

$\lambda_{\text{电子}} = h/p = (6.63 \times 10^{-34}) / (9.109 \times 10^{-31} \times 3.0 \times 10^8 \times 20\%) = 12 \text{ pm}$

$\lambda_{\text{Li}} = h/p = (6.63 \times 10^{-34}) / (1.165 \times 10^{-26} \times 3.0 \times 10^8 \times 20\%) = 9.48 \times 10^{-4} \text{ pm}$

1-23. 解: K 层电子最大数目: 2 L 层电子最大数目: 8 M 层电子最大数目: 8

1-24. 解: (b) 1p (d) 2d (f) 3f 这些符号是错误的。

1-25. 解: $N=1$ $l=1$ $m=0$ 这一套量子数是不存在的

1-26. 解: (a) $l=0$ (b) $l=1$ (c) $l=2$ (d) $l=0$ (e) $l=3$ (f) $l=4$

1-27. 解: 4s 能级有 1 个轨道 5p 能级有 3 个轨道

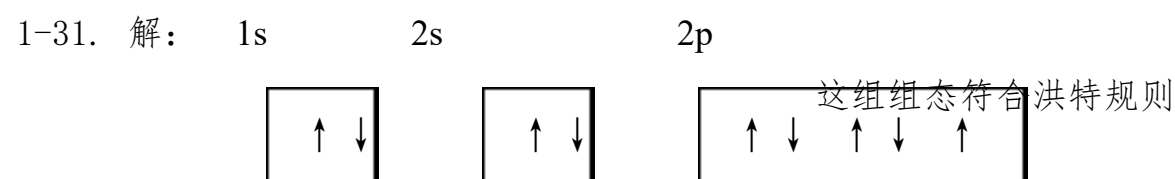
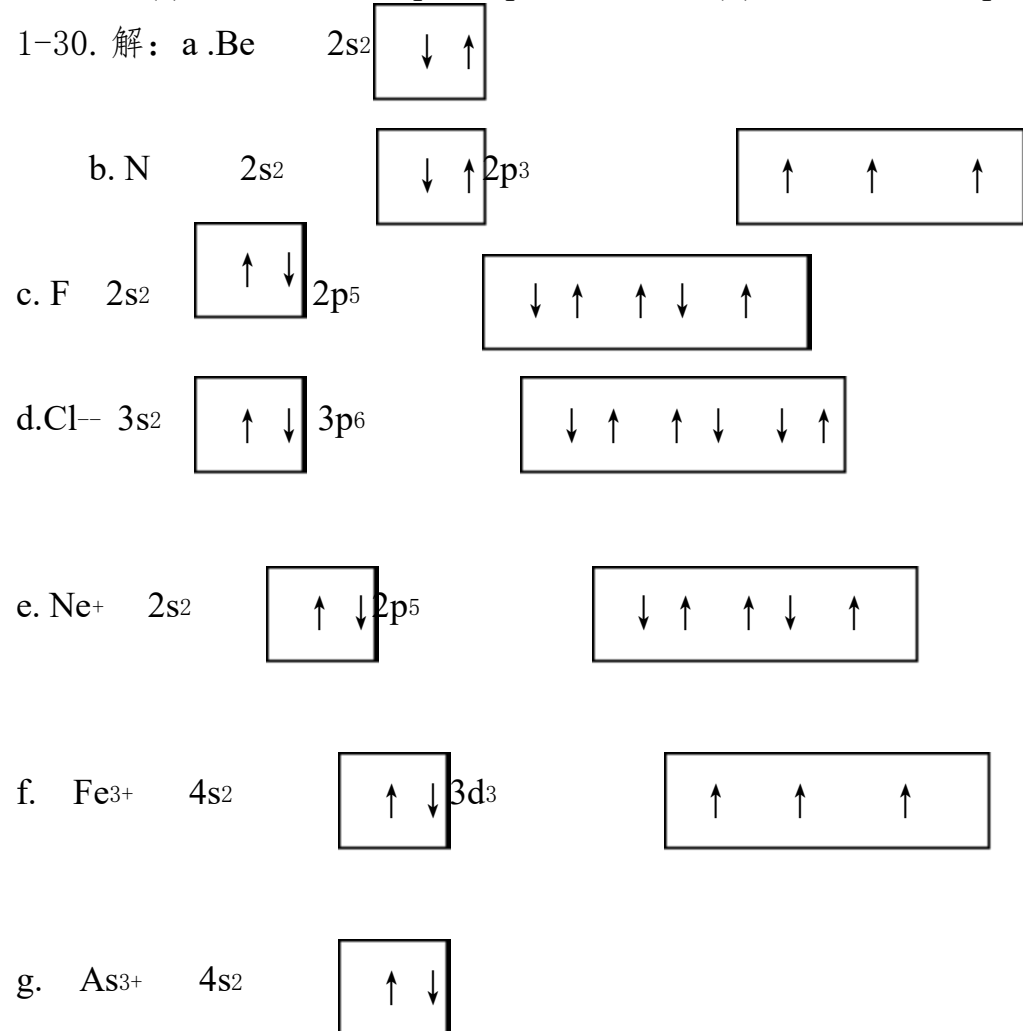
6d 能级有 5 个轨道 7f 能级有 7 个轨道

5g 能级有 9 个轨道

1-28. 解: (a) K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$ (b) Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

(c) Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (d) Ti: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

(e) Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ (f) As : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$



- 1-32. 解: (a) $1s^2 2s^2$ 是基态原子 (b) $1s^2 3s^1$ 是激发态
 (c) $1s^2 3d^3$ 是激发态 (d) $[\text{Ne}]3s^2 3d^1$ 是不可能电子组态
 (e) $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$ 是基态原子 (f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 是基态原子
 (g) $[\text{Ne}]3s^2 3d^{12}$ 是不可能电子组态 (h) $[\text{Xe}]4f^7$ 是激发态
 (i) $[\text{Ar}]3d^6$ 是激发态原子组态

1-33. 解: Li^+ 次外层 (最外层) $1s^2$ Na^+ 次外层 $1s^2$ 最外层 $2s^2 2p^6$
 K^+ 次外层 $2s^2 2p^6$ 最外层 $3s^2 3p^6$ Rb^+ 次外层 $3s^2 3p^6$ 最外层 $4s^2 3d^{10} 4p^6$
 Cs^+ 次外层 $4s^2 3d^{10} 4p^6$ 最外层 $5s^2 4d^{10} 5p^6$

1-34. Al^+, Cs^+ 具有 8 电子外壳

1-35. 解: a. $3s^2 3p^5$ 属于 p 区 VIIA 第三周期 .b. $3d^6 4s^2$ 属于 d 区 VIII 第四周期 c. $5s^2$ 属于 s 区 IIA 第五周期
 d. $4f^9 6s^2$ 属于 f 区 镧系 第六周期
 e. $5d^{10} 6s^1$ 属于 d 区 IB 第六周期

1-36. 解: Ti : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ Ge: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$
 Ag: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$ Rb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$
 Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

1-37. 解: 第六周期电子排布: 2, 8, 18, 32, 18, 8, 共 86 个
 第七周期电子排布: 2, 8, 18, 32, 32, 18, 8, 共 118 个
 所以 114 号元素处于第七周期, 118 号为 0 族, 114 号元素为第 IVA

1-42. 解: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{12}$

1-43. 解: 最外层电子数 6, 次外层 18 个, 可能氧化态: +6, +4, +2, 0, -2,
 位于第四周期 VIA P 区基态电子未成对电子数为 2, 氢化物为 H_2Se

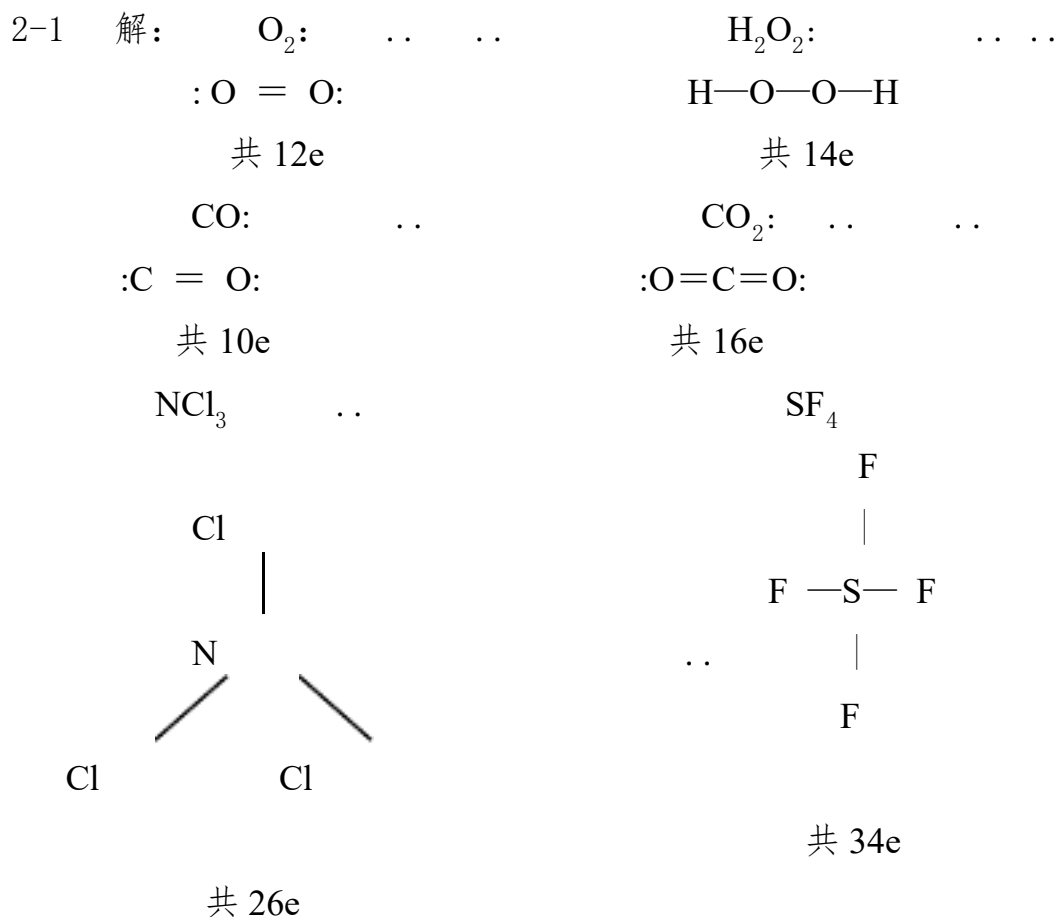
1-44. 解: 此元素位于 d 区, 是第五周期 IVB, 离子电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ AO_2

1-47. 解: 氟的电负性最大。铯的电负性最小

1-50 答: IVB族, 铜, 银, 金和稀有气体。

1-52 答: 从上到下, 同族元素氧化态稳定性增强, 但第五周期非金属的氧化态很不稳定, 第六周期的汞, 铊, 铅, 铋的最稳定氧化态不是族序数, 而是 0, +1, +2, +3, 第VIII族从左到右最高氧化态的稳定性下降, 从上到下最高正氧化态稳定性增强。

第二章 分子结构



2-3 答: LiH: Li 的电子排布: $1s^2 2s^1$ H 的电子排布: $1s^1$

该分子内的 σ 键由 s—s 原子轨道重叠构建, 即形成 s—s σ 键。

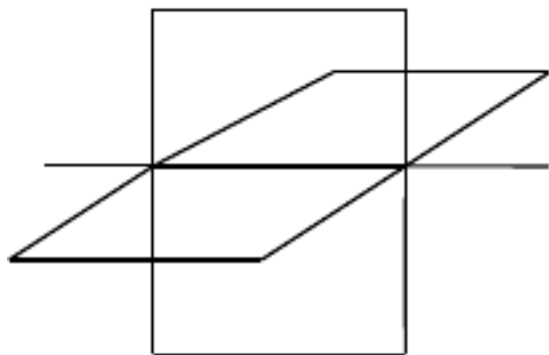
HCl: H 的电子排布: $1s^1$ Cl 的电子排布: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

该分子内的 σ 键由 s—p 原子轨道重叠构建, 即形成 s—p σ 键。

Cl₂: Cl 的电子排布: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

该分子内的 σ 键由 p—p 原子轨道重叠构建, 即形成 p—p σ 键。

2-4 答: N 的基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^3$, 这说明 N 原子的 3 个 2p 电子各自占有一个 2p 轨道, 即 p_x, p_y, p_z , 这三个轨道相互正交, 这样就形成了由一个 σ 键和 2 个 π 键构成的三键, 即



在该图中, 中间的直线代表--N—N—骨架, 两个方框表示形成 π 键的两对 2p 电子的电子云在空间的取向。

2-5 答: ①CO₂: $m=(4-2 \times 2+0)/2=0$ 故其分子属于 AY₂ 型分子, 其分子的立体结构为: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 直线型分子

②H₂O: $m=(6-1 \times 2+0)/2=2$ 故其分子属于 AY₄ 型分子, 其 VSEPR 模型为正四面体, 其分子结构为角型分子

③NH₃: $m=(5-1 \times 3+0)/2=1$ 故其分子属于 AY₄ 型分子, 其 VSEPR 模型为正四面体, 其分子结构为三角锥体

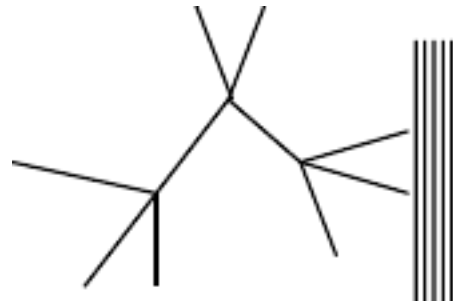
④CO₃²⁻: $m=(4-2 \times 3+2)/2=0$ 故其分子属于 AY₃ 型分子, 其 VSEPR 模型和其分子结构都是平面三角形,

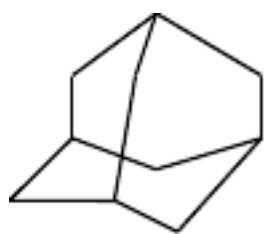
⑤PO₃³⁻: $m=(5-2 \times 3+3)/2=1$ 即其分子属于 AY₄ 型分子, 其 VSEPR 模型为正四面体, 其分子结构为三角锥体, 即

⑥ PO_3^- : $m=(5-2\times 3+1)/2=0$ 故其属于 AY_3 型分子,其 VSEPR 模型和其分子结构都是平面三角形。

⑦ PO_4^{3-} : $m=(5-2\times 4+3)/2=0$ 故其分子属于 AY_4 型分子,其 VSEPR 模型和其分子的立体结构都是正四面体。

2-7 答:由三个丙烷分子中的每个 C 原子都是 sp^3 杂化,形成正四面体,故只有三个原子可以处于同一个平面内,如图

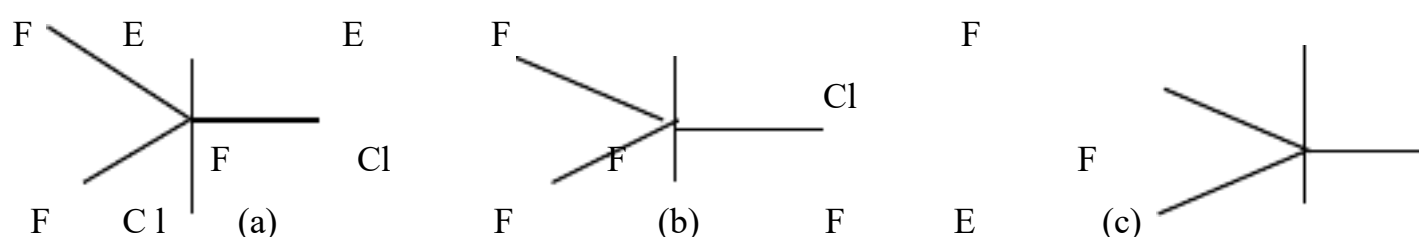




由图可知，立体烷分子中有四个六元环，这些六元环各不相同，因为 $C_{10}H_{16}$ 中的 C 原子取 SP^3 杂化，而每个 C 原子与其连的原子有差异，形成的 4 个 SP^3 杂化轨道有差异，是不等性杂化，故形成的六元环不相同。当分子中的次甲基处于立方体的面心位置时，根据杂化轨道理论，分子中的 基团的 C 原子将处于立方体的四个面上，而其中—CH—上的 4 个氢原子位于四个顶点上。

2-9 解：(1) OF_2 : 由 VSEPR 模型知， OF_2 属于 AY_4 型分子型分子，其空间构型为正四面体，由杂化轨道模型可知，四个键的 键角应为 $109^\circ 28'$ 由斥力顺序可知， $\angle I-O-L > \angle L-O-F > \angle F-O-F$ 故 OF_2 的分子构型为角型分子，键角小于 $109^\circ 28'$

(2) $CClF_3$ 由 VSEPR 模型知， $CClF_3$ 分子属于 AY_5 型分子，其空间构型为三角双锥体，有 3 种空间结构：



比较三种构型的斥力，可得(a)的斥力最小，故 $CClF_3$ 的空间构型为 (a) 型。

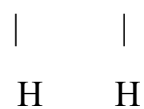
(3) $SOCl_2$: 具有 AY_3 型通式，总价电子数为 26，斥力顺序可知， $\angle O=S-Cl > \angle Cl-S-Cl$ 故 $\angle O=S-Cl > 109^\circ 28'$ ， $\angle Cl-S-Cl < 109^\circ 28'$ ，所以， $SOCl_2$ 的空间构型为四面体型。

(4) XeF_2 : 由 VSEPR 模型知， XeF_2 分子属于 AY_5 型分子， AY_5 的空间构型为三角双锥体，为保证两个 Xe 不能垂直。略去电子后， XeF_2 分子应为角形分子，但夹角一定不为 90° ，其夹角为 $120^\circ > \angle Xe-F-Xe > 90^\circ$ 范围内。

(5) SF_6 : 由 VSEPR 模型知， SF_6 属 AY_6 型分子，空间构型为正八面体，即其键角为 90° 。

(6) PCl_5 : 由 VSEPR 模型知， PCl_5 属 AY_5 型分子，空间构型为三角双锥体，即其键角为 120° 和 90° 两种。

2-10 解：路易斯结构式： $H-C=C=C-C-H$



C: $1S^2 2S^2 2P^2$ H: $1S^1$

从左起，C 原子编号 4.

1 号 C 原子取 SP^2 杂化，形成 3 个 σ 键，键角为 120° ，有一个含有 1 个电子的垂直于该分子平面的 P 轨道；2 号 C 原子取 SP 杂化轨道，形成 2 个 σ 键，有两个未参与杂化的 P 轨道，与该分子平面互相正交；3 号 C 原子同 2 号 C 原子，取 SP 杂化；4 号 C 原子同 1 号 C 原子，取 SP^2 杂化。以上 σ 键形成—C—C—C—C—骨架。由以上可知，2 号 C 原子和 3 号 C 原子的两条在分子平面内且与 σ 骨架垂直的两条 P 轨道以“肩并肩”形成 π 键，而四个 C 原子则共同形成了弥散在整个分子内分子符号为 Π_4 的大 π 键，其方向垂直于分子平面，分子内 C—C 键之角为 180° 。

2-11 解：由 VSEPR，臭氧离子 O_3^- 属于 AY_4 型分子，其空间构型为正四面体，即

由斥力顺序可知， $\angle I-O-O > \angle O-O-O$ 即 $\angle O-O-O < 109^\circ 28'$ $\angle I-O-O > 109^\circ 28'$ ，但 $\angle O-O-O > 90^\circ$ ，因为 $\angle O-O-O < 90^\circ$ 时，斥力变大不利于分子的稳定，故 O_3^- 的键角应为 100° ，属于以上范围，很符合 VSEPR 模型。

第三章 晶体结构

3-1. 解：顶点原子：(0, 0, 0,) 面心原子：(1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)

体对角线上的原子 (3/4, 1/4, 1/4) (1/4, 3/4, 1/4) (1/4, 1/4, 3/4)

(3/4, 3/4, 3/4)

$$:\text{Cu 离子数} = (8 \times 1/8) + 4 \times 1/2 + 1 = 4$$

所以 Cu 的坐标: $0, 0, 0; 1/2, 0, 3/4; 1/2, 1/2, 1/2; 0, 1/2, 1/4$

$$\text{Fe 离子数} = 6 \times 1/2 + 4 \times 1/4 = 4$$

所以 Fe 的坐标: $1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/4; 0, 0, 1/2; 0, 1/2, 3/4$

S 的质点数: 8

所以: S 的坐标 $3/4, 1/4, 1/8; 1/4, 3/4, 1/8; 1/4, 1/4, 3/8; 3/4, 3/4, 3/8;$

$3/4, 1/4, 5/8; 1/4, 3/4, 5/8; 1/4, 1/4, 7/8; 3/4, 3/4, 7/8;$

3-3. 解: 在 NaNO_2 中

$$\text{NO}_2^- \text{ 数为: } 1 + 1/8 \times 8 = 2$$

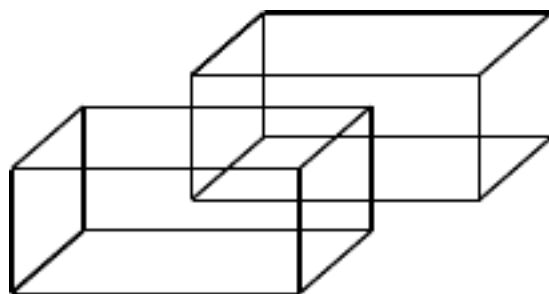
其坐标为: $0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2$ 加 $1/2$ 之后为: $1/2, 1/2, 1/2; 0, 0, 0;$

$$\text{Na}^+ \text{ 数为: } 1/4 \times 4 + 1/2 \times 2 = 2$$

其坐标为: $1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 0;$ 加 $1/2$ 之后为: $0, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2;$

所以 NaNO_2 为体心晶胞

TiO_2 不是体心晶胞, 是素晶胞。如图所示:



3-4. 解: 黄铜矿晶胞中:

Cu 的坐标分别为 $1/2, 1/2, 1/2$ 得 $1/2, 1/2, 1/2; 0, 1/2, 1/4; 0, 0, 0;$

$1/2, 0, 3/4$; Fe 的坐标分别为 $1/2, 1/2, 1/2; 0, 0, 1/2; 0, 1/2, 3/4; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/4$; S 的坐标分别为 $1/2, 1/2, 1/2; 1/4, 3/4, 5/8; 3/4, 1/4, 5/8; 3/4, 3/4, 7/8; 1/4, 1/4, 7/8; 1/4, 3/4, 1/8; 3/4, 1/4, 1/8; 3/4, 3/4, 3/8; 1/4, 1/4, 3/8$ 所有坐标与原坐标相同, 所以黄铜矿晶胞是体心晶胞。

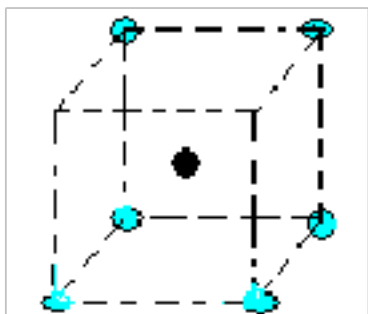
另解:

黄铜矿晶胞中体心铜原子与顶角铜原子周围的硫原子方向相同, 而且硫原子上连接的铁原子方向也相同, 顶角原子完全相同, 因此体心原子可与任一顶角原子对比, 所以黄铜晶胞为体心晶胞。

3-5. 白钨矿中, WO_4 -坐标为: $0, 0, 0; 1/2, 0, 3/4; 1/2, 1/2, 1/2; 0, 1/2, 1/4$ 分别为 $+1/2, 1/2, 1/2$ 得 $1/2, 1/2, 1/2; 0, 1/2, 1/4; 0, 0, 0; 1/2, 0, 3/4$; Cu^+ 坐标为: $0, 0, 1/2; 0, 1/2, 3/4; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/4$ 分别为 $1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/4; 0, 0, 1/2; 0, 1/2, 3/4$ 所有变换后坐标与原坐标相同, 则白钨矿晶体为体心晶胞。

3-6. 解: 平均每个晶胞含 4 个相当与 NaHCO_3 的原子集合。

3-7. 解: (1) CsCl



■ : Cl^- □ Cs^+

$$a = 2r_+ \quad (\sqrt{3}) \times a = 2r_+ + 2r_- \quad \text{所以 } r_- : r_+ = 1.37$$

(2) CaF_2 型

$$(\sqrt{2}) \times a = 4r_+ \quad (\sqrt{3}) \times a = 2r_+ + 4r_- \quad \text{所以 } = 0.732$$

配位多面体	半径比 (r_+/r_-)
平面三角形	0.155—0.225
四面体	0.225—0.414
八面体	0.414—0.732
立方体	0.732—1.000
立方八面体	1.000

3-8 : 如 7. (2) 所示, 萤石中含有八面体, 其中心没有原子;

闪锌矿模型中也含有八面体

3-12. 答: 因为它们的满带与空带的带隙宽度不同, 可见光激发它们的满带上的电子, 进入空带时释放的光子的频率不同, 因而呈现不同颜色。愚人金的满带与空带间的带隙宽度与金的相似, 故可见光向它的空带激发满带上的电子时, 释放的光子的频率与金的类同, 则愚人金有金的光泽。

天然的金金刚石不纯净, 它们与纯净金金刚石的带隙宽度不同, 电子受激发时释放的光子的频率不同, 因而天然的金金刚石有蓝、红、黄、绿色, 而非全呈无色。

3-24. 答: Mg^{2+} 将填入氧原子堆积形成的八面体空隙中去; 所得晶胞是复晶胞; 氧离子核间距将扩大 65pm
晶胞参数 $a=2 \times 140+2 \times 65=410(\text{pm})$

第四章 配合物

4-1 答: 向粗盐酸中滴入 1 滴硫氰酸钾溶液, 若溶液呈现深红色, 则粗盐酸的黄色不是 Fe^{3+} 与 Cl^- 的络离子; 若溶液不显色, 则粗盐酸的黄色是 Fe^{3+} 与 Cl^- 的络离子的颜色。由于粗盐酸 PH 小于 1, 在 PH 小于 1 的强酸性溶液中不可能存在 $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ 等离子, 因此, 粗盐酸的黄色也不是铁的羟合离子的颜色。

4-2 解: 由于 Cl^- 半径大, 若采取 6 配位, 则由于 Cl^- 间的斥力, 形成的配合物不够稳定, 而 F^- 半径较小, 采取 6 配位后形成的配合物稳定。

4-3 解: MA_3B_3 : 有 2 种几何异构体; MA_2B_4 : 有 2 种几何异构体;
 $MABC_4$: 有 2 种几何异构体; $MA_2B_2C_2$: 有 5 种几何异构体;
 $MABCDEF$: 有 15 种对映异构体。

4-4 解: 无几何异构, 有一对对映异构。

4-5 解: $C_2O_4^{2-}$ 离子双齿配体。由于双齿配体的碳链不够长, 不能够与顺铂 ($PtCl_2(NH_3)_2$) 的反式几何异构体的对位配位, 故它不能与草酸反应生成 $Pt(NH_3)_2C_2O_4$ 。

顺铂有极性, 水溶性较大, 而它的反式几何异构体则无极性, 水溶性较小。

4-6 解: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$; $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$; $[Co(H_2O)_4Cl_2]^-$ 。

这四种配合物的电导之比为 4:3:2:2。

4-7 解: 因为, Fe^{2+} 和 Co^{3+} 的价电子构型均为: $3d^6$, 配合物的 $\square \geq 0$, 所以, $Fe(CN)_6^{4-}$ 和 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 的杂化轨道类型均为: d^2sp^3 。

4-8 解: $RuCl_2(H_2O)_4$ 有 2 种几何异构体, $RuCl_3(H_2O)_3$ 也有 2 种几何异构体。

异构体 A 是 $RuCl_2(H_2O)_4$ 中的顺式异构体。 $RuCl_3(H_2O)_3$ 中的面式异构体中的取代反应可发生在任一 Cl 原子上, 经式异构体取代反应只发生在对位是 Cl 的 Cl 原子上, 不发生在对位是 H_2O 的 Cl 原子上, 此规律称“反位效应”。(见教材参考答案)

4-9 解:

配合物	名称	配离(分)子	中心原(离)子	氧化态
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	氯化六氨合钴(III)	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Co^{3+}	+3
$K_2[Co(NCS)_4]$	四异硫氰酸根合钴(II)酸钾	$[Co(NCS)_4]^{2-}$	Co^{2+}	+3

$2[\text{PtCl}_6]$	(IV)酸	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Pt^{4+}	+4
$[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	氯化一氯五氨合铬(III)	$[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	Cr^{3+}	+3
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	四羟基合锌(II)酸钾	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Zn^{2+}	+2
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	二氯二氨合铂(II)	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	Pt^{2+}	+2

4-10解: (1) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (2) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
 (3) $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Cl}_2]$ (4) $\text{Ca}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$

4-11解: 化学式: $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2\text{Cl}_2]$, 中心离子: Co^{2+} , 中心原子的氧化态为+2, 属于 $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型八面体配合物, 有5种几何异构体。

4-12答: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 为外轨型配合物, 未成对电子数为5, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 为内轨型配合物,

未成对电子数为1, 所以由 $\square = \text{BM}$ 可知 $\sqrt{n(n+2)}$ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的磁距与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的磁距差距很大。

4-13答: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 形成时, 由于 $P > \Delta$, 在弱场配体(H_2O)作用下, 电子尽可能成单(自旋平行)填入分裂了的d轨道中, 因而有5个未成对电子; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 形成时, 由于 $P < \Delta$, 在强场配体(CN^-)作用下, 电子配对填入分裂了的d轨道中, 因而只有1个未成对电子, 所以两者的磁性差距很大。

4-14答: 因为, 同种原子, 电荷越高, 对分裂能的影响也越大, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的 Δ 值大于 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的 Δ 值。而其分裂能不同是它们因 d-d 跃迁引起颜色不同的主要原因, 一般而言, 分裂能越大, 吸收光子的能量越大, 即频率越高, 它的补色频率就越低, 因此, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 为紫色, 而 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 为绿色。

4-15答: CrCl_6^{3-} 3个未成对电子; $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 3个未成对电子;
 $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 3个未成对电子; $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ 3个未成对电子;
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 4个未成对电子; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 5个未成对电子;
 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 3个未成对电子; $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 4个未成对电子;
 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 2个未成对电子。

4-16解: (1) CrCl_6^{3-} $\Delta = 163 \text{ KJ/mol}$

$$d\gamma - E d\epsilon = \Delta = 163$$

$$2Ed + 3E d\epsilon = 0$$

解得 $E d\epsilon = -65.2 \text{ KJ/mol}$

$\therefore \text{CFSE} = -65.2 \times 3 = -195.6 \text{ KJ/mol}$

或解得: $E d\gamma = 0.6\Delta$ $E d\epsilon = -0.4\Delta$

$\text{CFSE} = (-0.4\Delta) \times 3 = -65.2 \times 3 = -195.6 \text{ KJ/mol}$

(2) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\Delta = 208 \text{ KJ/mol}$

$E d\gamma - E d\epsilon = 208$

$2E d\gamma + 3E d\epsilon = 0$

解得 $E d\epsilon = -83.2 \text{ KJ/mol}$

$\text{CFSE} = -83.2 \times 3 = -249.6$

(3) $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ $\Delta = 258 \text{ KJ/mol}$

$E d\gamma - E d\epsilon = 258$

$2E d\gamma + 3E d\epsilon = 0$

解得 $E d\epsilon = -113.2 \text{ KJ/mol}$

$\text{CFSE} = -339.6 \text{ KJ/mol}$

(4) $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ $\Delta = 315 \text{ KJ/mol}$

$E d\gamma - E d\epsilon = 315$

$2E d\gamma + 3E d\epsilon = 0$

$$=-126 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{CFSE}=-378 \text{ KJ/mol}$$

$$(5) \text{ Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \quad \Delta=124 \text{ KJ/mol}$$

$$E_d \nu E_d \epsilon = 126$$

$$2E_d \gamma + 3E_d \epsilon = 0$$

$$\text{解得 } E_d \gamma = 74.4 \text{ KJ/mol} \quad E_d \epsilon = -49.6 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{CFSE} = 4 \times (-49.6) + 2 \times 74.4 = -49.6 \text{ KJ/mol}$$

$$(6) \text{ Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \quad \Delta=164 \text{ KJ/mol}$$

$$E_d \gamma - E_d \epsilon = 164$$

$$2E_d \gamma + 3E_d \epsilon = 0$$

$$\text{解得 } E_d \gamma = 98.4 \text{ KJ/mol} \quad E_d \epsilon = -65.6 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{CFSE} = -65.6 \times 3 + 2 \times 98.4 = 261.2 \text{ KJ/mol}$$

$$(7) \text{ Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \quad \Delta=111 \text{ KJ/mol}$$

$$E_d \gamma - E_d \epsilon = 111$$

$$2E_d \gamma + 3E_d \epsilon = 0$$

$$\text{解得 } E_d \gamma = 66.6 \text{ KJ/mol} \quad E_d \epsilon = -44.4 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{CFSE} = -5 \times 44.4 + 2 \times 66.6 = -88.8 \text{ KJ/mol}$$

$$(8) \text{ Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \quad \Delta=223 \text{ KJ/mol}$$

$$E_d \gamma - E_d \epsilon = 223$$

$$2E_d \gamma + 3E_d \epsilon = 0$$

$$\text{解得 } E_d \gamma = 133.8 \text{ KJ/mol} \quad E_d \epsilon = -89.2 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{CFSE} = -89.2 \text{ KJ/mol}$$

$$(9) \text{ Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \quad \Delta=102 \text{ KJ/mol}$$

$$E_d \gamma - E_d \epsilon = 102$$

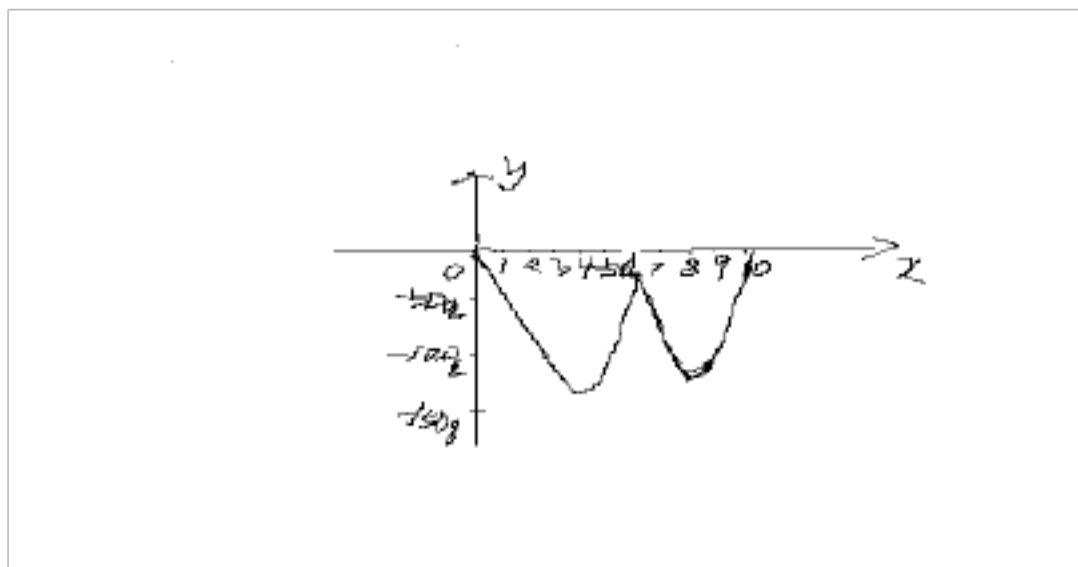
$$2E_d \gamma + 3E_d \epsilon = 0$$

$$\text{解得 } E_d \gamma = 61.2 \text{ KJ/mol} \quad E_d \epsilon = -40.8 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{CFSE} = -122.4 \text{ KJ/mol}$$

它们的稳定化能不同是因为上述配合物的分裂能及 d 电子组态不同。

4-17



4-18 答:1.[Fe(H₂O)₅SCN]²⁺的颜色很像血液,不仅可用于检出,也可用作电影特技,魔术表演。

2.[Pt(NH₃)₂Cl₂]顺铂被用作最早期的抗癌药物。

3.由于配合物有各种颜色,可用于现代的染色用料。

4-21 答: [Pt(NH₃)₂Cl₂]呈棕黄色,有极性,有抗癌活性,水解后能与草酸反应形成草酸衍生物,只有顺铂的异构

体能形成草酸衍生物,因双齿配体草酸根不能形成反式配合物,形成的过程如教材 p.175~176.

- 4-24 解: 1. 不对. 粗盐酸的黄色是 $[\text{FeCl}_4]^-$ 络离子的颜色.
2. 不对. 光化学序列是经验的, 由光谱数据确定的, 它不是离子显色的全部原因. $\text{Fe}(\text{NCS})_n^{3-n}$ 离子的颜色主要是由于中心离子与配体之间发生电荷迁移引起的, 电荷迁移引起的光的吸收强度越大配离子的颜色越深.
3. 不对. 配位数不一定等于配体的个数, 除非配体是单齿的.
4. 不对. 配合物的中心原子氧化态可能等于零, 如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$. 据近期文献报道, 已合成出中心原子氧化态为负值的配合物, 如 $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ 中的呈 -I 氧化态.
5. 不对. CO 的碳原子与中心原子结合.
6. 不对. 同一种金属元素的配合物的磁性取决于该金属配合物中心原子价轨道上的未成对电子数, 未成对电子数越多, 其磁矩就越大.
7. 不对. $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 有立体异构体, 它是一对对映异构体.
8. 不对. 根据晶体场理论, CN- 与 Cl- 的光谱序列为 $\text{CN} > \text{Cl}$, 所以 $\text{Ti}(\text{CN})_6^{3-}$ 比 TiCl_6^{3-} 分裂能大, 吸收光子的能量大, 即频率高, 而其补色频率低, 故 $\text{Ti}(\text{CN})_6^{3-}$ 比 TiCl_6^{3-} 的颜色浅.
9. 不对. Ni^{2+} 的六配位八面体配合物无高低自旋之分.
10. 不对. 例如, 高自旋 Fe^{3+} 配合物稳定化能等于零并不意味着 Fe^{3+} 不能生成配合物, 只意味着考虑 d 轨道分裂与不考虑 d 轨道分裂引起的配体与中心原子 d 轨道之间的排斥力是没有区别的.

4-26 解: 1. 如图 4-23 所示, 当平面结构的四个配体以 x 轴和 y 轴方向向中心原子靠拢时, $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 轨道会受到配体带负电的孤对电子的排斥而能量升高, 而 $d_{x^2-y^2}$ 受的排斥力更大, 能量升的更高, 故在八面体结构中的 d_e 轨道组在平面四配位结构中会分成两组. 能量最高的 d 轨道符号为 $d_{x^2-y^2}$.

2. 如图 4-23 所示, 当平面结构的四个配体以 x 轴和 y 轴方向向中心原子靠拢时, d_{xy} 受的排斥力大一些, 能量升高; d_{yz}, d_{xz} 受的排斥力小一些, 能量降低, 故八面体结构中的 d_t 轨道组在平面四边形结构中也会分裂成两组. 能量最低的 d 轨道符号为 d_{yz}, d_{xz} .

3.
$$\square_{\text{高}} = \sqrt{n(n+2)}\text{BM} = 2\sqrt{2}\text{BM} \approx 2.83\text{BM} \quad (2 \text{ 个未成对电子})$$

根据价键轨道理论 $\square_{\text{低}} = 0\text{BM}$ (无未成对电子)

$$\therefore \square_{\text{高}} < \square_{\text{低}}$$

4. 由于 $\Delta > P$, 则电子在低能量的 d 轨道成对后再进入较高能量的 d 轨道.

4-27 解:

配合物	中心原子未成对电子数	杂化轨道类型	空间构型	所属内(外)轨型(价键理论)	所属高(低)自旋(晶体场理论)
$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$	4	sp^3d^2	八面体	外轨型	高自旋
FeF_6^{3-}	5	sp^3d^2	八面体	外轨型	高自旋
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	3	sp^3	四面体	外轨型	高自旋
$\text{Mn}(\text{CN})_4^{2-}$	1	dsp^2	四边形	内轨型	低自旋
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2	sp^3d^2	八面体	外轨型	高自旋
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	0	dsp^2	四边形	内轨型	低自旋

第六章 化学平衡常数

6-2 解 由已知得:

$$6-3 \quad K_{\square} = \square \left(\frac{P_{\text{I}}}{P_{\square}} \right)^{v_{\text{I}}} = \left[\frac{P_{\text{I}}}{P_{\square}} \right]^2 \left[\frac{P_{\text{Cl}}}{P_{\square}} \right]^2 \left[\frac{P_{\text{ICl}}}{P_{\square}} \right]^{-1} = 2.2 \times 10^{-3}$$

$$\langle 1 \rangle \quad K_1^{\square} = \square \left(\frac{P_{\text{I}}}{P_{\square}} \right)^{v_{\text{I}}} = \left[\frac{P_{\text{I}}}{P_{\square}} \right] \left[\frac{P_{\text{Cl}}}{P_{\square}} \right] \left[\frac{P_{\text{ICl}}}{P_{\square}} \right]^{-1}$$

$$=(K_p)^2 = (2.2 \times 10^3)^2$$

$$=4.84 \times 10^6$$

$$\langle 2 \rangle \quad K_p = \left(\frac{P}{P^\ominus} \right)^{\nu_i} = \left[\frac{P(\text{ICl})}{P^\ominus} \right] \left[\frac{P(\text{Cl}_2)}{P^\ominus} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{P(\text{I}_2)}{P^\ominus} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=(K_p)^\ominus$$

$$=(2.2 \times 10^{-3})^{-1} = 0.455 \times 10^2$$

6-3 解: $\langle 1 \rangle \quad K_p = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^4}{(P_{\text{H}_2})^4}$

$$K_c = \frac{(C_{\text{H}_2\text{O}})^4}{(C_{\text{H}_2})^4} = \frac{\left[\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \right]^4}{\left[\frac{P_{\text{H}_2}}{RT} \right]^4} = \frac{[P_{\text{H}_2\text{O}}]^4}{[P_{\text{H}_2}]^4} = K_p$$

即 $K_p = K_c$

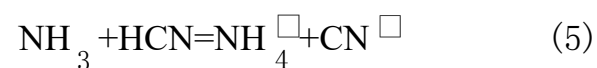
$$\langle 2 \rangle \quad K_p = \frac{[P_{\text{NH}_3}]^2}{[P_{\text{N}_2}] [P_{\text{H}_2}]^3}$$

$$K_c = \frac{[C_{\text{NH}_3}]^2}{[C_{\text{N}_2}] [C_{\text{H}_2}]^3} = \frac{\left[\frac{P_{\text{NH}_3}}{RT} \right]^2}{\left[\frac{P_{\text{N}_2}}{RT} \right] \left[\frac{P_{\text{H}_2}}{RT} \right]^3} = \frac{[P_{\text{NH}_3}]^2 (RT)^2}{[P_{\text{N}_2}] [P_{\text{H}_2}]^3}$$

即 $K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}$

$\langle 3 \rangle$ 同理可推 $K_p = K_c (RT)$

6-5 解 由已知得: $\text{H}^\ominus + \text{OH}^\ominus = \text{H}_2\text{O} \quad (4)$



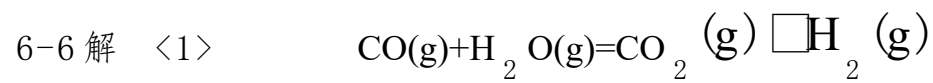
$$K_4 = (K_3)^\ominus = 1 \times 10^{14}$$

则: $(4) + (2) + (1) = (5)$

$$\Delta_r G_m^\ominus(4) + \Delta_r G_m^\ominus(2) + \Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_r G_m^\ominus(5)$$

$$K_4 \cdot K_2 \cdot K_1 = K_5$$

$$\text{即 } K_5^{\square} = 1 \times 10^{14} \times 1.8 \times 10^3 \times 4.9 \times 10^{10} = 8.82 \times 10^{\square}$$

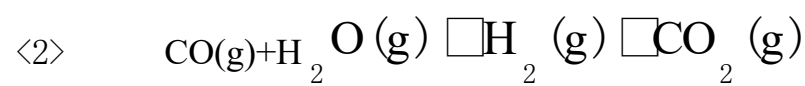


初	1	1	0	0
平衡时	1-x	1-x	x	x

$$K^{\square} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = 2.6$$

解得 $x=0.625$

$$\text{CO 的转化率} = \frac{0.625}{1} \times 100\% = 62.5\%$$



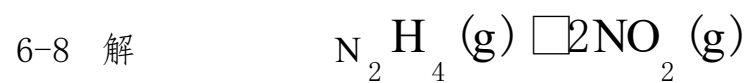
起始	1	3	0	0
平衡时	1-x	3-x	x	x

$$K^{\square} = \frac{x^2}{(1-x)(3-x)} = 2.6$$

解得 $x=0.875$

$$\text{CO 的转化率} = \frac{0.875}{1} \times 100\% = 87.5\%$$

由以上结果可知,对于同一反应,其他条件不变时,增大其中一种反应物的浓度,使其过量,这样有利于提高另一种反应物的转化率,使反应向生成物的方向移动,符合勒沙特列原理.



起始	a	0
变化	ax	2ax
平衡	a(1-x)	2ax

$$K^{\square} = \frac{\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P^{\square}}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2\text{H}_4}}{P^{\square}}\right)} = \frac{4a^2 x^2}{a(1-x)} \dots\dots\dots (1)$$

又因为系统总压力为 P^{\square} , 则 $a(1-x)+2ax=1$

$$a = \frac{1}{1-x} \dots\dots\dots (2)$$

联立(1)(2)得: $x=0.272$

同理可求出总压是 $2P^{\square}$ 时 $x' = 0.196$

$$\frac{x}{x'} = \frac{0.272}{0.196} = 1.38$$

由以上数据可知,增大总压,平衡向着减弱压强的方向移动。

6-14 解: (1) 由题可知, $\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2\text{NO(g)}$ 是体积不变的反应,随着温度的升高,而系统中的 NO 的

体积分数不断增大，既反应向正反应方向进行，所以此反应是吸热反应。(2)

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus = 180.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \Delta_f S_m^\ominus - 2 \times \Delta_f S_m^\ominus = 2 \times -1$$

$$\ln K = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus}{8.314 \times 2033} = 10.67$$

$$K = 2.3 \times 10^5$$

6-22.解: a. $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{NO})_2 - \Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2)$

$$= 51.8 - 86.7 - 162.61$$

$$= -198.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

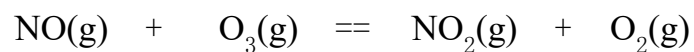
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p$$

根据: $\ln K_p = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{-198.5}{8.314 \times 298} = 0.08$

即: $K_p = 1.08$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c = 1.08$$

b.



起始: $2 \times 10^{-9} \quad 1 \times 10^{-9} \quad 0 \quad 2 \times 10^{-3}$

变化: $x \quad x \quad x \quad x$

终: $2 \times 10^{-9} - x \quad 1 \times 10^{-9} - x \quad x \quad 2 \times 10^{-3} + x$

$$K_c = \frac{x^2 \cdot x}{(2 \times 10^{-9} - x)(1 \times 10^{-9} - x)} = 1.08$$

在本题中，由于 O_2 的浓度很大，转化的浓度对影响很小，所以，应做如下处理：

$$K_c = \frac{x^2 \cdot x}{2 \times 10^{-9} \cdot 1 \times 10^{-9}} = 1.08$$

整理得: $1.08x^2 - 4.24 \times 10^{-9}x + 2.16 \times 10^{-18} = 0$

$$x = \frac{4.24 \times 10^{-9} \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2 \times 1.08}$$

$$= \frac{4.24 \times 10^{-9} \pm 2.94 \times 10^{-9}}{2 \times 1.08}$$

$$x = \frac{(4.24 - 2.94) \times 10^{-9}}{2.16} = 0.6$$

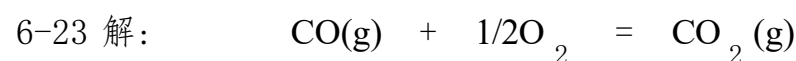
故 O_3 的平衡浓度为 $(1 - 0.6) \times 10^{-9} = 0.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$

$$\text{C. O}_3 \text{ 被 NO 破坏的百分数} = \frac{0.6 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-9}} \times 100\% = 60\%$$

$$\text{而 } \ln k_p = -198.5 / -8.314 \times 298 = 0.0 = 1.08 \quad k_p = 1.08$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_c (RT)^0 = 1.08$$

$$(c) \text{ 解: 被破坏的百分数: } \text{NO}\% = 2.5 \times 10^{-5} / 0.9999 \times 10^{-9} \times 100\% = 2.5 \times 10^{-4}\%$$



$$\text{始: } 4.0 \times 10^{-5} \quad 4.0 \times 10^{-5} \quad 4.0 \times 10^{-4}$$

$$\text{平: } 4.0 \times 10^{-5} - x \quad 4.0 \times 10^{-4} \quad 4.0 \times 10^{-4} + x$$

$$\text{有: } 4.0 \times 10^{-4} + x / (4.0 \times 10^{-5} - x) \times (4.0 \times 10^{-4})^{1/2} = 1 \times 10^4$$

$$\text{解得: } x = 3.78 \times 10^{-5}$$

$$\text{补燃转化率为 } = 3.78 \times 10^{-5} / 4 \times 10^{-5} = 94.5\%$$

6-26 解(1) 根据: $\{PV=RT$

$$\rho = m/v \quad \text{推出 } M = RT \rho / P$$

$$n = m/M$$

$$\text{因此 } T_1 = 200^\circ\text{C} \quad M_1 = RT_1 \rho_1 / P = 8.314 \times 273 \times 6.8 \times 10^{-3} \times 1000 / 100 = 267.41 \text{g/mol}$$

$$T_2 = 600^\circ\text{C} \quad M_2 = RT_2 \rho_2 / P = 8.314 \times 873 \times 1.51 \times 10^{-3} \times 1000 / 100 = 134.7 \text{g/mol}$$

所以三氯化铝在百忙之中 200°C 时以 Al_2Cl_3 形式存在, 在 800°C 时以 AlCl_3 形式存在.

$$(2) T = 600^\circ\text{C} \text{ 时不我待 } M = RT \rho / P = 8.314 \times 873 \times 2.65 \times 10^{-3} \times 10^3 / 100 = 192.34 \text{g/mol}$$

600°C 下平衡物种数为 AlCl_3 和 Al_2Cl_3

$$267.41 \quad / \quad 57.64$$

$$134.7 \quad / \quad 75.07$$

$$n_2 / n_1 = 57.64 / 75.07 = 0.76$$

$$\text{由 } M = RT \rho / P \rightarrow P_{\text{总}} = RT \rho / M = 8.314 \times 873 \times 2.65 \times 10^{-3} / 192.34 \times 10^{-3} = 100 \text{KPa}$$

$$\{P_2 = 0.76 \quad \text{解得 } p_1 = 56.82 \text{KPa}$$

$$P_2 + P_1 = 100$$

$$P_2 = 43.18P_a$$

$$D: K_p = [PAICL_3]^2 / (PAL_2 CL_3) = (56.82)^2 / 43.18$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\text{解得: } K_p = (56.82)^2 / 43.18 = 74.77$$

$$K_c = 74.77 / (8.314 \times 873) = 1.0 \times 10^{-2}$$

又因为系统总压力为 P^\ominus ，则 $a(1+x) + 2ax = 1$

$$a = 1 / (1+x) \quad (2)$$

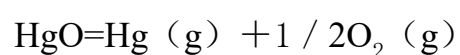
联立 (1) (2) 得 $x = 0.272$

同理可求出总压是 $2P^\ominus$ 时 $x = 0.196$

$$x / x = 0.272 / 0.196 = 1.38$$

由以上数据可知，增大总压，平衡向着减弱压强的方向移动。

6-12 解 $T_1 = 693K$ $T_2 = 723K$



而当 $P = 5.16 \times 10^4 Pa$ 时有

$$P(Hg) + P(O_2) = 5.16 \times 10^4 \quad (1)$$

$$\text{又因为存在此关系: } P(O_2) = 1/2 P(Hg) \quad (2)$$

由 (1) (2) 得: $P(O_2) = 1.72 \times 10^4 Pa$

$$P(Hg) = 3.44 \times 10^4 Pa$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } K_1^\ominus &= [P(Hg) / P^\ominus] \times [P(O_2) / P^\ominus]^{1/2} \\ &= [3.44 \times 10^4 / 1 \times 10^5] \times [1.72 \times 10^4 / 1 \times 10^5]^{1/2} \\ &= 0.143 \end{aligned}$$

同理可求出 T_2 所对应的 $K_2^\ominus = 0.426$

$$\begin{aligned} \text{将 } K_1^\ominus, K_2^\ominus \text{ 代入 } \Delta_r H_m^\ominus &= \ln(K_2 / K_1) \times RT_1 T_2 / (T_2 - T_1) \\ &= \ln(0.426 / 0.143) (8.314 \times 693 \times 723) / (723 - 693) \\ &= 154 KJ \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{由 } -RT \ln K^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= (\Delta_r H_m^\ominus / T_1) + R \ln K_1^\ominus \\ &= 154 \times 10^3 / 693 + 8.314 \times \ln 0.143 \\ &= 206.6 KJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \end{aligned}$$

6-13 解 $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$ $mol^{-1} K^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \sum [V_B S_m^\ominus(B)] \\ &= 2 \Delta_f S_m^\ominus(SO_3) - \Delta_f S_m^\ominus(O_2) - 2 \Delta_f S_m^\ominus(SO_2) \\ &= 2 \times 256.76 - 205.138 - 2 \times 248.22 \\ &= -188.06 J \cdot mol^{-1} K^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{同理: } \Delta_r H_m^\ominus &= \sum [V_B H_m^\ominus(B)] \\ &= -197.78 KJ \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{根据公式 } \ln K_1^\ominus = \Delta_r S_m^\ominus / R - \Delta_r H_m^\ominus / RT$$

$$\ln K_1^\ominus = 12.73$$

$$K_1^\ominus = 3.38 \times 10^5$$

$$\text{同理求出 } K_2^\ominus = 1.02 \times 10^2 \quad K_3^\ominus = 0.64$$

该反应的平衡常数变化不相同，因为在方程 $\ln K_1^\ominus = \Delta_r S_m^\ominus / R - \Delta_r H_m^\ominus / RT$

中，温度 T 与 K^\ominus 不是线性关系

6-15 解: 由已知: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = 198 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- A. 增大体积，使压强减小，反应向左移动，则 SO_3 的平衡分压减小。
- B. 由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 知此反应为吸热反应，即 SO_3 的平衡分压增加。
- C. 增加一种反应物的浓度，反应向生成物的方向移动，即 SO_3 的平衡分压增加。
- D. 加入氩气将会同等程度改变组分的浓度，所以反应不移动，即 SO_3 的平衡分压不变

6~23 解: $\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$

始 $4 \times 10^{-5} \quad 4 \times 10^{-4} \quad 4 \times 10^{-4}$

平 $4 \times 10^{-5-x} \quad 4 \times 10^{-4} \quad 4 \times 10^{-4+x}$

有 $(4 \times 10^{-4+x}) / [(4 \times 10^{-5-x})(4 \times 10^{-4})^{1/2}] = 1 \times 10^4$

解得 $x = 3.78 \times 10^{-5}$

转化率 = $(3.78 \times 10^{-5}) / (4 \times 10^{-5}) \times 100\% = 94.5\%$

6~26 解: (1) 根据 $PV = nRT$

$$\rho = m/v \quad \text{推出} \quad M = RT \rho / P$$

$$n = m/M$$

因此: $T_1 = 200^\circ\text{C} \quad M_1 = RT_1 \rho / P = 8.314 \times 473 \times 6.8 \times 10^{-3} \div 100 = 267.41 \text{g/mol}$

$T_2 = 800^\circ\text{C} \quad M_2 = RT_2 \rho / P = 8.314 \times 1073 \times 1.51 \times 10^{-3} \times 1000 = 134.7 \text{g/mol}$

所以，三氯化铝在 200°C 时以 Al_2Cl_6 形式存在，在 800°C 以 AlCl_3 的形式存在。

(2) $T = 600^\circ\text{C}$ 时, $M = RT \rho / P = 8.314 \times 873 \times 2.65 \times 10^{-3} \times 10^3 \div 100 = 192.34 \text{g/mol}$

所以 600°C 时，平衡物种为 AlCl_3 和 Al_2Cl_6

$$\begin{array}{ccc} 267.41 & & 57.64 \\ & \searrow \quad \swarrow & \\ & 192.34 & \\ & \swarrow \quad \searrow & \\ 134.7 & & 75.07 \end{array}$$

$$n_2/n_1 = 57.64/75.07 = 0.76$$

由 $M = RT \rho / P$ 得 $P = 100 \text{KPa}$

$$P_1 = 56.82 \text{KPa} \quad P_2 = 43.18 \text{KPa}$$

(3) $K_p = [P_{\text{AlCl}_3}]^2 / [P_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}]$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}$$

解得: $K_p = 74.77 \quad K_c = 0.01$

第七章 化学动力学基础

7-1 解: (1) $\bar{v} = \frac{dc}{dt} = \frac{0.00768 - 0.00703}{200} = 3.25 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(2) 略

7-2. 解: 最初 300s

$$\bar{v} = \frac{dp}{dt} = \frac{(4.14 - 3.39) \times 10^4}{2000} = 1.05 \text{pa/s}$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/737065126141006025>