



高等学校理工类课程学习辅导丛书



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

中级无机化学 学习指导

配套唐宗薰主编的《中级无机化学》(第二版)

唐宗薰 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



高等学校理工类课程学习辅导丛书



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

中级无机化学学习指导

Zhongji Wuji Huaxue Xuexi Zhidao

配套唐宗薰主编的《中级无机化学》(第二版)

唐宗薰 主编



高等教育出版社·北京

HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材《中级无机化学》(第二版)(唐宗薰主编)的配套参考书。全书分为三个部分:第一部分与教材同步,对各章的要点、重点和难点问题给以进一步的说明。第二部分为习题选解,选择部分教材习题作出解答。第三部分为阅读材料,依据教材内容,将一些疑难问题以专题的形式进行较深入的讨论,其中也涉及学科前沿的某些研究成果,为学有余力的学生提供更丰富的学习内容。

本书读者对象为高等学校化学专业高年级学生,也可供讲授中级无机化学课程的教师和相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

中级无机化学学习指导/唐宗薰主编. —北京:高等教育出版社,2010.5

ISBN 978-7-04-029184-1

I. ①中… II. ①唐… III. ①无机化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 064921 号

策划编辑 鲍浩波 责任编辑 董淑静 封面设计 赵阳
责任绘图 尹莉 版式设计 余杨 责任校对 金辉
责任印制 毛斯璐

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京外文印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 26.75
字 数 500 000

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010 年 5 月第 1 版
印 次 2010 年 5 月第 1 次印刷
定 价 38.80 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 29184-00

编者的话

为了配合普通高等教育“十一五”国家级规划教材《中级无机化学》(第二版)(唐宗薰主编)的使用,使教师、学生能更准确地把握、更深刻地理解教材内容,特编写与之配套的教学参考书——《中级无机化学学习指导》,本书也可以作为其它版本中级无机化学教材的参考书。目的在于帮助学生明确要点,掌握重点和难点,理解中级无机化学涉及的基本概念、基础理论和一般规律。通过习题解答,培养学生掌握正确的解题思路,提高分析问题和解决问题的能力。

全书分为三个部分。

第一部分:要点、重点和难点问题讲解——依据《中级无机化学》教材的基本内容,对各章内容的要点、重点和难点问题给以进一步的说明,并适当加深、拓宽一些必要内容。

第二部分:习题选解——选择部分《中级无机化学》(第二版)教材的习题作出解答。

做习题是一个重要的学习环节,也可以说是课堂和课本所学知识的初步应用和实践。通过做习题,不仅能考查对知识的理解和运用,巩固书本知识,还能培养科学的思维方法。《中级无机化学》教材的习题都经过了认真筛选,希望读者每做一道题就有一道题的收获。

在教学过程中,我们发现有很多同学在做完习题后,总想对一对答案是否正确。想了解自己的解题思路是否明晰?有没有错误?如果有,错在哪儿?是不是巧解?对老师布置的习题,通过老师的批改,这些问题都可以得到解决;但对那些未被布置的习题,则显得有些茫然。因而希望能有本习题解答对照使用。一些使用本教材的教师也提出了这样的要求,认为习题解答可为培养学生的自学能力和进行自我检查提供方便,有助于提高教学效率。根据这些要求,我们编写了习题选解。当然,我们不希望这部分习题选解会成为一些学生不做习题、抄写答案的借口。

第三部分:阅读材料——依据教材内容,将一些疑难问题以专题的形式进行较深入的讨论。其中也涉及学科前沿的某些研究成果,为学有余力的学生提供更丰富的学习内容,也可以作为教师备课的参考资料。

在本书的编写过程中,得到了高等教育出版社的大力支持,提出了极为宝贵的编写意见。西北大学无机化学教研室的许多教师和化学系的学生在试用过程中对书中的不妥之处提出了修改意见。在此一并表示诚恳的谢意。

参加本书讨论、编写工作的有:李淑妮、崔斌、刘萍、王文亮、郝志峰、王飞利、张逢星、赵建社、李璐、李亚红、胡满成、岳红、关鲁雄、朱刚。由唐宗薰主编。

由于编者水平所限,错误和不当之处在所难免,恳请同行专家和使用本书的教师、同学们批评指正。

编者

2009年10月于西北大学

目 录

第一部分 要点、重点和难点问题讲解

序言 无机化学的昨天、今天和明天	3
0.1 无机化学的发展沿革	3
0.2 无机化学的现状和未来发展的可能方向	4
0.3 现代无机化学发展的特点	8
第 1 章 原子、分子及元素周期性	10
1.1 屏蔽常数 电负性	10
1.2 共价键分子的成键理论	12
1.3 小分子的立体化学	17
1.4 对称性	21
1.5 单质的性质及其周期性递变规律	26
1.6 周期反常现象	30
第 2 章 酸碱和溶剂化学	41
2.1 酸碱概念	41
2.2 溶剂化学	47
2.3 酸碱强度的量度	52
第 3 章 无机化合物的制备和表征	63
3.1 无机化合物的制备方法	63
3.2 无机分离技术	67
3.3 表征技术	70
第 4 章 无机材料化学	74
4.1 无机固体的合成	74
4.2 无机固体的结构	75
4.3 实际晶体	81
4.4 无机功能材料举例	84

第 5 章 氢 s 区元素	94
5.1 氢的化合物	94
5.2 氢键	95
5.3 金属液氨溶液 氨合电子及电子化合物 碱金属阴离子	95
5.4 离子键形成中的能量	96
5.5 冠醚配合物	100
5.6 碱金属、碱土金属的有机金属化合物	107
第 6 章 p 区元素	109
6.1 硼烷化学	109
6.2 单质碳及其衍生物	118
6.3 无机高分子	124
6.4 有机金属化合物	131
第 7 章 d 区元素 (I) —— 配位化合物	133
7.1 配合物的几何构型	133
7.2 配合物的异构现象	135
7.3 过渡元素的配合物的成键理论	138
7.4 过渡金属化合物的电子光谱	153
7.5 过渡元素的磁性	159
7.6 配合物的反应	162
第 8 章 d 区元素 (II) —— 元素化学	175
8.1 d 区元素和过渡元素	175
8.2 d 轨道的特征和过渡元素的价电子层结构	176
8.3 第一过渡系元素的化学	179
8.4 重过渡元素的化学	186
8.5 I B、II B 重金属元素	196
8.6 过渡元素的氧化还原性	199
第 9 章 d 区元素 (III) —— 有机金属化合物 簇合物	203
9.1 有效原子序数规则	203
9.2 金属羰基化合物	205
9.3 金属类羰基配合物	208
9.4 烷基配合物	211
9.5 金属-卡宾和卡拜化合物	211
9.6 不饱和链烃配合物	212
9.7 金属环多烯化合物	213
9.8 金属簇合物	217

9.9 应用有机金属化合物和簇化合物的催化反应	222
第 10 章 f 区元素	225
10.1 概述	225
10.2 镧系元素的一些性质	228
10.3 镧系元素性质递变的规律性	233
10.4 镧系元素的配合物	237
10.5 锕系理论	238
10.6 锕系元素的特点	238
10.7 锕系元素的存在与制备	241
第 11 章 无机元素的生物学效应	242
11.1 生物分子	242
11.2 细胞	245
11.3 生命元素	245
11.4 无机元素的生物学效应	247
第 12 章 放射性和核化学	254
12.1 放射性衰变过程——自发核反应	254
12.2 放射性衰变动力学	257
12.3 核的稳定性和放射性衰变类型的预测	259
12.4 质量亏损和核结合能	261
12.5 核裂变与核聚变	262
12.6 超重元素的合成	264

第二部分 习题选解

第 1 章习题解答	269
第 2 章习题解答	284
第 3 章习题解答	287
第 4 章习题解答	292
第 5 章习题解答	296
第 6 章习题解答	300
第 7 章习题解答	308
第 8 章习题解答	327
第 9 章习题解答	338

第 10 章习题解答	344
第 11 章习题解答	352
第 12 章习题解答	354

第三部分 阅读材料

I 群论在无机化学中的应用	365
II 质子酸酸度的拓扑指数法确定及其酸、碱软硬标度的建立	377
III 配合物电对的电极电势	387
IV 第一过渡系金属配合物的 d-d 跃迁光谱	391
V 超分子化学	395



第一部分

要点、重点和难点问题讲解

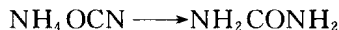
序言

无机化学的昨天、今天和明天

0.1 无机化学的发展沿革

在历史上,最初的化学就是无机化学。

1828年德国化学家 Wöhler 由氰酸铵制得尿素:



动摇了有机物只是生命体产物的观点,有机化学应运而生。

为研究无机物和有机物的性质、结构和化学反应的一般规律,产生了新的化学分支——物理化学。物理化学通常是以 1887 年德国出版《物理化学学报》杂志为其标志。

这个时期是无机化学的建立和发展的时期,在这个时期无机化学家的贡献是:发现新元素,合成已知元素的新化合物,确立原子量的氧单位标度, Mendeleev 提出元素周期表, Werner 提出配位学说等。

大约从 1900 年到第二次世界大战期间,同突飞猛进的有机化学相比,无机化学的进展却是很缓慢的。无机化学家在这段时期没有重大的建树,缺乏全局性的工作,无机化学的研究显得冷冷清清。当时出版的无机化学的大全或教科书,几乎都是无机化学的实验资料库,是纯粹描述性的无机化学。在无机化学专业的教育和培养方面也很薄弱,在当时的化学系学生的教学计划中,只在大学一年级开设无机化学,缺乏必要的循环,也无再提高的机会。教师在讲台上只能是“存在、制备、性质、用途”千篇一律,学生学起来枯燥乏味,认为无机化学就是“无机化学”,多不感兴趣,因而有志于无机化学的人寥寥无几。这个时期,是无机化学处于门庭冷落的萧条时期。

第二次世界大战中,美国实施曼哈顿原子能计划工程,该工程是一项综合性工程,它涉及物理学和化学的各个领域,尤其向无机化学提出了更多的课题,它

极大地“催化”了无机化学的发展,使无机化学步入了“复兴”时期:

原子反应堆的建立,促进了具有特殊性能的新无机材料的合成的研究;

同位素工厂的建设,促进了各种现代分析和分离方法的发展;

各种粒子加速器的建造,推动了超铀元素的合成。

随着原子能计划的实施,以及量子力学和物理测试手段在无机化学中的应用,使得无机化学的理论体系(如周期系理论、原子分子理论、配位化学理论、无机化学热力学、无机反应动力学)也渐趋成熟。

战后和平时期中,随着工农业生产的飞跃发展,无机化学不仅在原有的空间长足发展,而且还不断渗透到其它各学科而产生了新的边缘学科。如有机金属化学、无机固体化学、物理无机化学、生物无机化学和无机生物化学等。

自战后至今,无机化学已从停滞萧条步入了一个“柳暗花明又一村”的黄金时期。

0.2 无机化学的现状和未来发展的可能方向

1. 有机金属化合物化学

有机金属化合物化学是现代无机化学中第一个活跃的领域。

1827年就制得了第一个有机金属化合物 Zeise 盐:



1952年二茂铁的结构被测定。

近几十年本领域的发展十分迅速:发现了很多新反应,制备了许多新化合物,金属有机化学的发展导致了各种有机合成新方法的建立,人们对催化过程有了进一步的了解。

有多人因在本领域内的贡献而获得诺贝尔奖。如 Ziegler 和 Natta 因发现烯烃的有机定向聚合反应催化剂而分享了 1963 年的诺贝尔化学奖;Wilkinson 和 Fischer 由于在环戊二烯基过渡金属化合物即所谓的夹心化合物的研究方面作出的杰出贡献而荣获了 1973 年的诺贝尔化学奖。

2. 配位化学

在 20 世纪,无机化学最活跃的领域是配位化学。

在配合物的结构方面:依赖物理测试手段已经能定量地搞清楚配合物结构的细节。

在成键理论方面:1893 年 Werner 提出主价和副价理论,1929 年 Bethe 提出晶体场理论,1930 年 Pauling 提出价键理论,对晶体场理论的修正是配体场理

论,1935年 van Vleck 用 MO 理论处理了配合物的化学键问题,利用晶体场-配体场理论、MO 理论可以对配合物的形成、配合物的整体电子结构如何决定配合物的磁学、光谱学的性质等理论问题作出说明。

在热力学方面:已能准确测定或计算配合物形成和转化的热力学数据。

在动力学方面:配合物形成和转化的动力学知识也获得了迅速的发展,利用经特别设计的配体去合成某种模型化合物(配合物),用于研究配位反应的机理,确定反应的类型。

在新型配合物的合成方面:在 Werner 时代,几个已知的羰基化合物被看作化学珍奇。现在,金属羰基化合物及类羰基配体(如 N_2 、 NO^+ 、 PR_3 、 SCN^- 等)的金属配合物的研究已发展成为现代化学的一个重要分支。金属羰基化合物以及类似的配合物的研究极大地推动了价键理论的发展, $\sigma-\pi$ 协同成键方式丰富了配位成键的理论宝库。

3. 金属原子簇化合物化学

1946 年发现了 Mo_6 和 Ta_5 的簇状结构,1963 年发现 $[ReCl_4]^-$ 含有三角形的 Re_3 簇结构。

金属原子簇化合物大多具有优良的催化性能,有的还具有特殊的电学和磁学性质,如 $PbMo_6S_8$ 在强磁场中是良好的超导体,某些含硫有机配体的簇合物有特殊的生物活性,是研究铁硫蛋白和固氮酶的模式物。

金属原子簇化合物中的化学键又有其特殊性,研究表明金属不仅可以与配体而且也能与金属原子成键。

4. 生物无机化学

生物无机化学是最近几十年才发展起来的一门无机化学与生物化学之间的边缘学科,是近来自然科学中十分活跃的领域,其研究范围很广。包括应用无机化学的理论原理和实验方法研究生物体中无机金属离子的行为,阐明金属离子和生物大分子形成的配合物的结构与生物功能的关系,研究如何应用这些原理和规律为人类服务。

金属离子在生命过程中扮演着重要的角色。例如,在血红素、维生素 B_{12} 、辅酶、细胞色素 c、几十种之多的金属酶和蓝铜蛋白质等中的 Fe、Co、Cu 等许多过渡金属离子在各种生命过程中起着关键性的作用。又如,核糖核苷酸还原酶、甲烷单加氧酶、紫色酸性磷酸酶及催化硬脂酸转化为油酸的脱氢酶等均为重要的非血红素铁蛋白。而各种锰酶(含锰过氧化氢酶、含锰超氧化物歧化酶、含锰核糖核苷酸还原酶等)在生物体内催化行为中发挥着重要的作用。铁蛋白质的活性中心一般都为氧桥连的双核铁结构。而锰酶多为由桥配体连接的锰的双核或多核配合物,其桥配体主要是 O^{2-} 、 $RCOO^-$ 及 RO^- , 它们以多种形式形成单桥、双桥及三桥的配合物。

值得一提的是无机生物固氮,现在已经知道固氮酶是由铁蛋白和钼铁蛋白构成的。在这些蛋白中,Fe、S、Mo 都是功能元素。Rees 等认为, N_2 分子是在蛋白的三棱柱体空腔中与 Fe 原子形成六联 N_2 桥物种而活化并被还原的。

5. 无机固体化学

无机化学与作为现代文明的三大支柱(材料、能源、信息)之一的材料有密切关系,无机固体化学在材料科学研究中占有重要的地位。

例如,超导材料的研究离不开无机化学。1911 年 Onnes 发现 Hg 在 4.2 K 温度下具有零电阻的特性。从 1911 年开始算起的 75 年中,将临界温度逐渐提高到 23 K (平均每 10 年提高 3 K)。1986 年 Bednorz 和 Müller 发现镧、钡、铜的混合氧化物在 35 K 显示超导性,这一发现开辟了陶瓷超导研究的新路,导致他们获得了 1987 年诺贝尔物理学奖。1988 年朱经武和吴茂昆发现类似的混合氧化物“一二三”化合物($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $x \leq 0.1$) 在 95 K 显示超导性。该化合物属于有“缺陷”的钙钛矿型的结构,钙钛矿结构中 Ti 的位置被 Cu 所占据,而 Ca 的位置换成了 Ba 和 Y,结构中一些氧原子从本应出现的位置上消失,正是这种“缺陷”结构使其具有超导性。

一类非常重要的无机非金属材料是高技术陶瓷材料,它包括功能陶瓷和结构陶瓷两大类。其中的压电陶瓷是一种典型的功能陶瓷,它能将电能转换成机械能,或者将机械能转换成电能。用它做成的换能器、传感器已广泛用于超声、水声、电声等技术领域。如医生使用的超声波扫描仪的探头(用压电陶瓷做成)放在人体需要检查的部位,荧光屏上就会显示出人体内部的情况。

典型的结构陶瓷有氮化硅、碳化硅、增韧氧化锆等高温结构陶瓷。它们具有强度高、耐磨损、耐高温、耐腐蚀等优良性能,已被广泛用来制造机械部件,尤其是制作发动机耐热部件。包括燃烧室、活塞顶和汽缸套等,可以提高燃气温度和减少冷却系统,从而大幅度提高热机效率和降低燃料消耗,减小发动机体积和质量。

由于陶瓷的原料取之不尽,用之不竭,其性能又在许多方面优于钢材或有色金属合金。因此,目前世界上各经济发达国家的无机化学家、材料科学家都在竞相研究开发这些高技术陶瓷材料。

6. 非金属无机化学

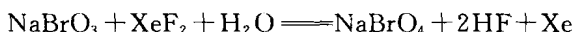
非金属无机化学中最突出的几个领域如下:

稀有气体化学 1962 年,加拿大化学家 Bartlett 首次将强氧化剂 PtF_6 与气体 Xe 混合,两种气体立刻发生反应,生成 $Xe[PtF_6]$ 和 $[XeF][PtF_6]$ 。此后化学家又相继制备出 XeF_4 、 XeF_2 、 XeF_6 、 XeO_3 和 XeO_4 等。Bartlett 的发现对同一领域和相近领域的研究工作产生了巨大的影响。

稀有气体化学的发现一开始就与氟化学相联系,它的发展又成为发展氟化

学的驱动力。稀有气体氟化物作为新氟化试剂还使化学家得以制备某些新型化合物和原先不曾制得的高氧化态物种。

例如,多年来就熟悉 ClO_4^- 和 IO_4^- 的化合物,但未能制得对应的含 BrO_4^- 的物种的事实令无机化学的授课教师和学生深感困惑,根据周期表判断该物种应是存在的。这一多年的困惑在 1968 年终于得到了解决,第一次制得该化合物时用作氧化剂的就是稀有气体氟化物 XeF_2 :



XeF_n 作为强氧化剂和氟化剂,在有机合成等方面得到实际应用。 XeO_3 的氧化性用于铀、钚和镎裂变同位素的分离,还可用作微型炸药。可用 $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 很低的溶解度来定量测定 Na。还有报道说,氟化氙可用作聚合引发剂和交联试剂,又可用作优质激光材料等。

迄今制得的多为 Xe 的化合物。Kr 的化合物的制备就比较困难——目前只知 KrF_2 和 KrF_4 , 原子序数更小的稀有气体(He、Ne、Ar)的化合物至今还未制备成功。

Rn 的化合物似乎应该较易制得,如果能制备成功,就有可能用化学方法去检查和除去矿井中的 Rn 气,也可用于消除民用住房中的 Rn 气,使人们免遭超剂量放射线的伤害。

硼烷化学 硼氢化合物在 1879 年即已发现,经 20 世纪初德国 Stock 20 余年的研究已制备并鉴定出 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 等硼氢化合物以及它们的衍生物。

在 20 世纪 50~60 年代,由于航天事业的飞速发展,硼烷曾被指望用来作为火箭燃料(基于硼烷与氧反应放出大量的热)。这种愿望推动着硼烷的制备和合成工艺的发展,同时也促进了硼烷化学的基础研究工作。1957 年,美国化学家 Lipscomb 通过对各种硼烷结构的系统研究,提出了在这些缺电子化合物中存在着三中心二电子共价键的多中心键的假设,并总结了各种硼烷构成多面体结构的规律,他的这一杰出工作赢得了 1976 年的诺贝尔化学奖。

富勒烯化学 近年来,美英科学家对碳元素的第三种同素异形体 C_{60} 的研究取得了重要的进展。

C_{60} 是一种由 60 个碳原子构成的分子。每个碳原子以 $\text{sp}^{2.28}$ 杂化方式(也有其它杂化形式的报道)与相邻的碳原子成键,剩余的 p 轨道在 C_{60} 球壳的外围和内腔形成球面大 π 键,构成一个由 12 个五元环和 20 个六元环组成的直径为 0.7 nm 的接近球面体的 32 面体结构,恰似英国的足球,具有高度的美学对称性。具这种结构的 C_{60} 分子,表现出许多奇特的功能,如分子特别稳定,可以抗辐射、抗化学腐蚀,特别容易接受和放出电子。 C_{60} 是一个直径为 0.7 nm 的空心

球,其内腔可以容纳直径为0.5 nm的其它原子。已经证明,富勒烯的笼中可以包含单个离子——如 K、Na、Cs、La、Ca、Ba、Sr 和 U 等——和多个离子(生成富勒烯的包合物 M_nC_{60})。其中,掺钾 K_3C_{60} 在 $-255\text{ }^\circ\text{C}$ 为超导体。

除了 C_{60} 以外,具有这种封闭笼状结构的还有 C_{26} 、 C_{32} 、 C_{52} 、 C_{90} 等。

1996 年 Curt、Kroto 和 Smalley 因在 C_{60} 研究中的贡献而被授予诺贝尔化学奖。

7. 超分子化学

超分子化学是近年来在一些交叉学科中产生的边缘学科。从分子化学到超分子化学标志着化学的发展进入了一个新的历史阶段。所谓超分子,用诺贝尔化学奖得主法国化学家 Lehn 的话说,就是“超越分子概念的化学”,它是指两个以上的分子通过配位键、次级键、氢键、色散力和诱导力、 π 相互作用、亲水和疏溶剂作用力、离子间相互作用,进行识别和组装而形成的有序聚集体的化学,或两个以上的分子的高层次组装的化学。因此超分子化学是研究两种以上的化学物种通过相互识别和自组装而缔结成为具有特定结构和功能的超分子体系的科学。Pedersen、Cram 和 Lehn 等三位科学家因在超分子方面的开拓性工作和杰出贡献共同分享了 1987 年诺贝尔化学奖。

超分子化学起源于有机化学中的大环化学,特别是冠醚、穴醚、环糊精、杯芳烃和富勒烯等化学。Cram 和 Lehn 基于对这些大环化合物对无机离子的配位和识别作用,提出了主客体化学的概念。

分子识别、转换和传输是超分子物种的基本功能。生命的奥秘和神奇不是由于特殊的结合力、特殊的分子和分子体系,而是存在于特殊的组装(双分子膜、胶束、DNA 双螺旋等)之中。

将有机和无机物种巧妙地组合起来,可以获得具有特殊功能的分子体系——分子器件,因此,超分子化学还是信息和材料科学的基础。

可见,超分子化学不仅涉及无机化学、有机化学、物理化学、分析化学、高分子化学,而且还涉及材料、信息和生命科学。

0.3 现代无机化学发展的特点

已经进入了现代发展阶段的现代无机化学具有如下三个特点:

1. 从宏观到微观

现代无机化学是既有详实的实验资料又有坚实的理论基础的完全科学。

2. 从定性描述向量化方向发展

现代无机化学特别是结构无机化学已普遍应用线性代数、群论、矢量分析、