

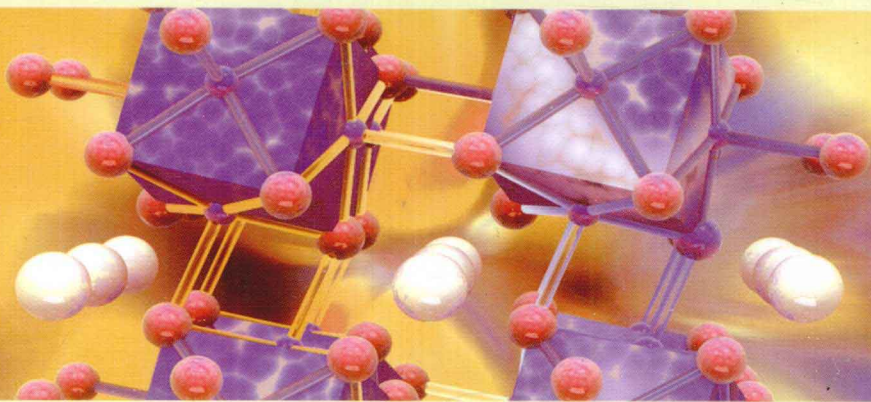
高校核心课程学习指导丛书

综合化学

无机化学 · 分析化学 · 有机化学

ZONGHE HUAXUE
WUJI HUAXUE FENXI HUAXUE YOUJI HUAXUE

张祖德 徐 鑫 江万权 / 编
金 谷 罗时玮 王中夏



中国科学技术大学出版社

◀ 高校核心课程学习指导丛书

综合化学

无机化学·分析化学·有机化学

ZONGHE HUAXUE ▶
WUJI HUAXUE FENXI HUAXUE YOUJI HUAXUE

张祖德 徐 鑫 江万权 / 编
金 谷 罗时玮 王中夏

中国科学技术大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

综合化学:无机化学·分析化学·有机化学/张祖德等编. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.9

(高校核心课程学习指导丛书)

ISBN 978-7-312-02907-3

I. 综… II. 张… III. 化学—研究生—入学考试—自学参考资料 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 172847 号

出版 中国科学技术大学出版社
地址:安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026
网址: <http://press.ustc.edu.cn>

印刷 合肥义兴印务有限责任公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 787 mm×1092 mm 1/16

印张 24.25

字数 475 千

版次 2011 年 9 月第 1 版

印次 2011 年 9 月第 1 次印刷

定价 45.00 元

序

为了适应我国研究生教育改革,研究生入学考试将采用一级学科命题,其中综合化学考试是化学学科硕士研究生入学考试的主要组成部分,其目的是考查考生在大学阶段对化学的基础理论、基础知识和基本技能的掌握情况,以及综合运用所学知识分析问题、解决问题的能力。编写组的老师们在多年的教学实践中,经过长时间的锤炼和升华,适时地编写了这本《综合化学》。纵观全书,我认为作者自始至终在深度和广度上,在知识层次和编写方法上,都认真地把握住了“综合”这一主题。这是一本内容丰富、很有特色、符合研究生入学考试改革要求的好书。

《综合化学》是为帮助参加化学学科硕士研究生入学考试的同学而编写的,旨在辅导考生在最短的时间内掌握学科要点、重点及难点,并通过解答习题的方式达到充分应考的目的。

综合化学考试的内容广泛,不适于用死记硬背的方式来准备,这就要求考生平时养成良好的读书习惯,在弄清基本概念上下工夫,勤于思考,积累经验,加强实验操作能力,注意科学素养的培养,还要养成阅读科学文献的习惯,密切注意当代化学学科发展和新的交叉学科领域。

全书共分三篇,分别是无机化学、分析化学和有机化学。

无机化学篇由化学原理、化学理论和描述化学(元素及其化合物的性质)组成;分析化学篇以定量化学分析内容为主,包括定量分析的基本理论、基本实验技能和分析方法的综合应用;有机化学篇包括有机化合物分子的结构基础理论、结构性质关系、手性、电子效应、空间效应、反应过渡态理论、各类官能团的化学性质及其相互影响的综合应用,有机化合物分子的结构鉴定与解析。每篇又按章节详细介绍了复习要点,概述了重要概念和知识点,并在每章最后列举了相应的习题供读者练习,习题有难有易,有些有一定的综合性。这些都无疑将为考生在三大化学的基本知识的系统化方面起到梳理和提升作用,同时又会使考生对综合化学考试内容和方式有较好的了解。

《综合化学》即将出版了,在此,我高兴地向本书编写组的老师们表示衷心的祝贺。我相信,这本书的出版将给广大考生在考研道路上很好的帮助,同时,也会大大促进研究生入学考试改革的进一步发展。

刘有成

(中国科学院院士)

2011年8月

目 次

序	i
绪论	1
无机化学篇	7
第一章 气体、液体和溶液的性质	8
第二章 化学热力学基础与化学平衡	16
第三章 酸碱理论与溶液中均、异相平衡	23
第四章 氧化还原反应与电化学	31
第五章 化学动力学基础	38
第六章 原子结构与元素周期律	44
第七章 化学键和分子、晶体结构	53
第八章 配位化合物	65
第九章 主族元素(I)	76
第十章 主族元素(II)	84
第十一章 过渡元素(I)	98
第十二章 过渡元素(II)	108
第十三章 镧系元素和锕系元素	114
参考答案	120
分析化学篇	127
第一章 分析化学概论	128
第二章 分析化学中的误差与数据处理	138
第三章 酸碱滴定法	145
第四章 配位滴定法	156

第五章 氧化还原滴定法	167
第六章 沉淀滴定法	178
第七章 重量分析法	184
第八章 紫外-可见分光光度法	190
第九章 定量化学分析中常用分离方法	198
参考答案	207
有机化学篇	217
第一章 有机化学概论	218
第二章 烷烃和环烷烃	222
第三章 烯烃	228
第四章 二烯烃和炔烃	235
第五章 卤代烃	243
第六章 芳香烃	250
第七章 立体化学	256
第八章 结构解析	263
第九章 醇酚醚	274
第十章 醛酮醌	285
第十一章 羧酸及其衍生物	296
第十二章 胺及含氮化合物	306
第十三章 杂环化合物	317
第十四章 周环反应	326
第十五章 生物分子:糖、氨基酸、多肽、蛋白质、核酸、类脂、萜类、 甾族化合物	332
参考答案	343
模拟试题	353
模拟试题(一)	354
参考答案	366
模拟试题(二)	369
参考答案	381

绪 论

一、考试范围

在综合化学试卷中,无机化学的命题范围是中国科学技术大学化学与材料科学学院本科教材《无机化学》(修订版,中国科学技术大学出版社,2010年8月)和中国科学院指定考研参考书《无机化学——要点·例题·习题》(第4版,中国科学技术大学出版社,2011年4月)中的知识内容。从总体上看,综合化学试卷中的无机化学命题范围由三大部分组成:化学原理、化学理论和描述化学(元素及其化合物的性质)。这三部分的知识是密切相关、有机联系的。以化学理论最为重要,它可以使我们更深层次地认识元素与化合物的性质。为突出无机化学与其他科目的明显不同,无机化学部分的命题以元素及其化合物的性质为主考内容。为了适应无机化学学科的飞速发展,试题的内容必须适应新形势的需要,为此在命题中注重元素及其化合物的基本性质与化学原理、化学理论的有机结合,增加理性的要求,淡化记忆的内容。注重无机化学与环境化学、生命科学、绿色化学、材料科学等学科的交叉,考题尽可能考察考生分析问题的综合能力。

在综合化学试卷中,分析化学的命题范围涵盖教育部对高等学校分析化学的教学要求以及中国科学技术大学分析化学教研室分析化学(甲型和乙型)教学大纲指定的教学内容。考试知识点可参考《定量化学分析》(第2版,中国科学技术大学出版社,2005年3月)和中国科学院指定考研参考书《分析化学——要点·例题·习题·真题》(中国科学技术大学出版社,2003年11月)。总体上,命题范围以定量化学分析内容为主,包括定量分析的基本理论、基本实验技能和分析方法的综合应用。根据分析化学实验性的特点,要求正确理解分析化学基本理论,具备分析化学实验技能。注意分析化学学科的发展方向以及分析化学与生命科学、材料科学、环境科学等交叉领域的新问题。

在综合化学试卷中,有机化学的命题范围涵盖教育部对高等学校有机化学的教学要求以及中国科学技术大学有机化学教研室有机化学教学大纲指定的教学内

容。复习参考书有《有机化学》(第2版,中国科学技术大学出版社,2009年6月)和《基础有机化学》(第3版,高等教育出版社,2009年11月)。命题范围涵盖基础有机化学的全部内容,包括有机化合物分子的结构基础理论、结构性质关系、手性、电子效应、空间效应、反应过渡态理论、各类官能团的化学性质等及其相互影响的综合应用、有机化合物分子的结构鉴定与解析。根据有机化合物结构特点,要求正确理解各类基本有机反应机理,具备应用基础有机化学知识理解实验结果、解释实验现象、在一定程度上指导实验研究的能力。注意有机化学学科的发展方向以及有机化学与生命科学、医药科学、材料科学、环境科学等的相互交叉、渗透。

二、考试形式

综合化学试卷中的试题形式有两类:选择题和填空题。在综合化学150分的试卷中,无机化学、分析化学和有机化学各占50分,选择题和填空题的比例分别为60%和40%。

三、考试水平分类

无机化学的考题水平分为三个层次:较易、一般和较难,分别称为A类、B类和C类。这三个层次的考题水平涵义简要说明如下:

A类水平:该层次考题考核学生无机化学学习的范围,既要求考生能从试题所提供的材料中识别学过的知识,又要求学生能按试题的要求复述学过的知识。该层次的试题一般比较简单,试题所提供的知识背景都是在教学中出现过的。

B类水平:该层次考题需要学生运用所学过的无机化学知识来解决一些综合问题,例如电极电位与弱酸、弱碱电离平衡,沉淀反应,配合物的稳定性之间关系,物质的结构与性质的关系,等等。

C类水平:该层次考题考核学生独立解决较复杂的化学问题的能力,考生需要用多方面的知识(包括其他学科领域的知识),才能找出解决问题的方法。有些试题要求考生根据题目提供的信息,解释某些不熟悉物质的性质及其结构,预测某些未知反应的结果。有些试题来源于最新的化学科研成果。

分析化学的考题水平分为三个层次:一般了解、理解及应用和综合应用,分别称为A类、B类和C类。

A类水平:考核分析化学以及相关知识的广度。所考核的内容在理论教学和实验教学中出现过,考题相对简单明了。一般该层次上主要考核以下内容:①分析化学中的一般概念、原理及简单理论基础;②分析化学简史,分析化学发展中重要的人物和事件;③重要化学试剂的配制及标定;④特种试剂的储存及使用;⑤分离的基本知识及应用;⑥常见分析化学仪器基本知识;⑦分析化学实验相关的基础知识。

B类水平:考核学生对定量化学分析相关知识掌握的广度及深度,领会教学中所学知识的涵义,并能够融会贯通灵活运用。考核内容在基本内容的基础上进行一定的变化,要求对定量分析中的化学概念、原理、化学现象和规律具有深入的理解,明晰对公式的推导或证明过程;对实验中出现的现象或问题进行合理的解释或推论。该层次上主要考核以下内容:①定量分析的要求及方法,滴定方式;②重量分析法及影响因素;③误差及数据处理的相关问题;④滴定分析和重量分析的相关计算;⑤光度分析原理及相关计算;⑥溶剂萃取、离子交换条件选择及计算。

C类水平:考核学生运用学过的分析化学知识,解决实际问题的能力。学生需要运用以前学过的多方面相关知识,对问题进行剖析、比较和推理,再对知识进行组合运用,综合考虑解决问题的方法或途径,来解决较为复杂的实际问题。该层次上主要考核以下内容:①应用所掌握的无机化学、分析化学知识,解决与分析化学有关的数据处理、化学平衡、多组分分析问题;②复杂滴定误差及分析结果的处理和计算;③对给定的样品,设计出合理、可行的分析方案。

有机化学的考题水平也分为三个层次:一般了解、理解及应用和综合应用,分别称为A类、B类和C类。

A类水平:考核有机化学以及相关知识的广度。所考核的内容在理论教学和实验教学中出现过,考题相对简单明了。一般该层次上主要考核以下内容:①有机化学中的一般概念、原理及简单理论基础;②有机化学简史,有机化学发展中重要的人物和事件;③各类官能团化合物的基本有机化学反应;④各类官能团化合物的一般化学鉴定;⑤各类官能团化合物的特征光谱分析鉴定;⑥重要基本有机反应机理;⑦有机化学实验相关的基础知识。

B类水平:考核学生对有机化学相关知识掌握的广度及深度,领会结构与反应活性间的关系,并能够融会贯通灵活运用到各类基本反应机理中。考核内容在考察基本内容的基础上进行一定的变化,要求对有机反应中的化学概念、原理、化学现象和规律具有深入的理解,明晰对反应历程的推导或证明过程;对实验中出现的

现象或问题进行合理的解释或推论。该层次上主要考核以下内容:①多官能团化合物反应的化学选择性;②具有不同反应位点的区域选择性;③具有不同空间反应位点的立体选择性;④反应产物的动力学控制与热力学控制;⑤取代反应与消除反应的竞争;⑥光反应、热反应及特定试剂或引发剂导致的反应选择性。

C类水平:考核学生运用基础有机化学知识,解决实际问题的能力。考生需要运用在基础有机化学中学到的多方面相关知识,对问题进行剖析、比较和推理,再对知识进行组合运用,综合考虑解决问题的方法或途径,来解决较为复杂的实际问题。

四、复习指南

无机化学的复习重点如下:

(1) 掌握化学原理中各物理量的定义,各类平衡的表达式,各种守恒的关系式,能正确解决一般的各类平衡计算。

(2) 掌握原子和晶体结构,运用这些基本理论解释元素与化合物性质的周期性变化规律。

(3) 从氧化还原反应与路易斯酸碱反应来认识元素各氧化态的化学性质。

分析化学的复习重点如下:

(1) 分析化学的任务、作用、研究对象,分析方法的分类,分析化学和分析方法的历史沿革、发展概况,与相关前沿学科的交叉及最新进展。

(2) 定量分析过程,定量分析结果的表示,滴定分析法的特点,滴定分析对化学反应的要求和滴定方式,基准物质条件及选择,标准溶液的配制和标定,标准溶液浓度的表示方法及计算,滴定分析中的计量关系及计算。

(3) 化学分析方法及其适用范围和特点;仪器分析常用方法及其适用范围和特点。

有机化学的复习重点如下:

(1) 全面掌握有机化合物的结构理论,建立有机化合物的三维空间结构图形,扎实地掌握各类有机化合物的结构特征;系统掌握有机化合物酸碱理论、各种取代基引起的电子效应理论、空间效应,以及影响因素及其对有机化合物性质的影响;结构决定性质,在有机化合物基本结构基础上,理解和掌握反应特点、作用机制和规律,全面系统地掌握和应用各类有机化学反应。

(2) 根据反应类型学习有机化学反应,包括:有机反应中间体、有机反应的基本问题;饱和碳原子上的自由基取代反应、亲核取代反应、消除反应;不饱和碳原子上碳键的加成反应、氧化还原反应;芳环上的亲电取代反应、亲核取代反应、芳环侧链上的取代及氧化反应;羰基等极性双键化合物的亲核加成反应、亲核取代反应;羰基 α -H及类似活泼 H 的取代反应、缩合反应;周环反应;各类分子重排骨架反应。在有机化合物的结构理论和酸碱理论指导下,结合动力学和热力学的基本原理,理解、掌握反应机理,认识反应的选择性规律,从而掌握反应物结构、反应条件对反应活性、反应选择性的影响规律及反应过程中的立体化学特征,分析和解决有机合成中的实际问题。

(3) 在理解的基础上记忆各类官能团的特征反应,熟练掌握并应用结构与性质间关系的基本规律、影响化合物性质的电子效应和空间效应、反应条件对反应中间体稳定性影响,掌握官能团间的相互转换、链骨架的增长与缩短、各类环骨架的构建与消除的基本反应方法。

无机化学篇

第一章 气体、液体和溶液的性质

一、气体(处于均一的完全无序状态)

1. 理想气体

(1) 概念

理想气体必须符合两个条件:第一,气体分子之间的作用力为零;第二,气体分子的体积为零。因而理想气体实际上不存在,但在温度不是很低、压强不是很大的情况下,实际气体和理想气体很接近。

(2) 理想气体状态方程: $pV = nRT$ (注意 R 的取值)

表 1.1 不同单位制中 R 的取值

单位	$\text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{L}\cdot\text{torr}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R 的取值	0.082057	8.31441	8.31441	1.98719	62.36

结合道尔顿分压定律和阿玛加分体积定律,对于混合气体应理解和掌握下面表达式:

$$p_i V_T = n_i RT, \quad p_T V_i = n_i RT, \quad p_T V_T = n_T RT$$

$$p_T = \sum_i^n p_i \quad (\text{在温度和体积恒定时}), \quad V_T = \sum_i^n V_i \quad (\text{在温度和压力恒定时})$$

这些式子中, n_i , p_i , V_i 分别为第 i 组分气体的摩尔数、分压和分体积; n_T , p_T , V_T 分别为总摩尔数、总压和总体积。

(3) 理想气体状态方程的应用

① 可以求未知气体的分子量等。在理想气体状态方程式中除了 R 外,其他四个物理量都是变量,但只有三个是独立变量,即只要已知三个变量,就可以求第四个变量。

② 格拉罕姆扩散定律:某一温度下的气体扩散(隙流)速率与其摩尔质量的平方根成反比。其表达式为:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

上式中 r 为速率, M 为摩尔质量, 而扩散距离相同时, 扩散速率与扩散时间 t 成反比, 所以表达式又可写为:

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

由 $pV = nRT$ 可知, $M = \frac{m}{pV}RT = \rho \cdot \frac{RT}{p}$, 所以在温度与压力恒定时, 气体的密度 ρ 又与摩尔质量成正比。因此上面的表达式又可写为:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}, \quad \frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$$

2. 实际气体

(1) 实际气体与理想气体有很大差别, 原因在于分子间存在着相互作用(色散力、偶极力、诱导力、氢键等吸引力), 同时由于电子云之间的排斥, 分子并不能无限趋近, 因而分子不能看作没有体积的质点。要描述实际气体的行为, 必须对理想气体状态方程式作修正。

(2) 范德华实际气体状态方程:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

式中, a/V^2 称为内压, 是由于分子间存在吸引力而对压力的校正; b 称为已占体积, 是由于分子有一定大小而对体积的校正。气体 a 、 b 值可以从各类物理化学手册中查到。

二、液体(处于完全混乱的气体状态和基本上完全有序的固体状态之间)

(1) 液体的饱和蒸汽压(简称蒸汽压): 在一定温度下, 由饱和蒸汽产生的压力, 称为饱和蒸汽压。

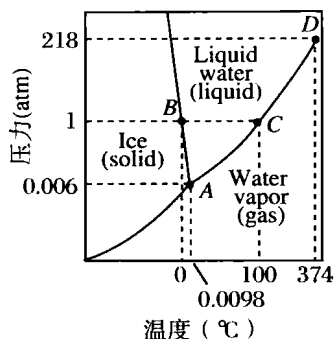
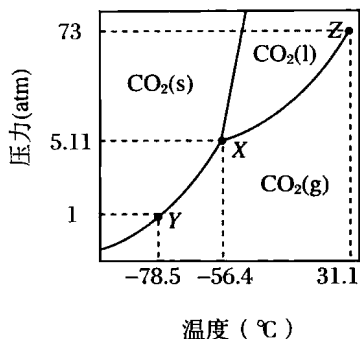
(2) 克劳修斯-克拉贝龙方程:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{或者} \quad \lg \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

该方程有以下两方面的应用:

① 已知某液体在 T_1 温度下的蒸汽压为 p_1 , 在 T_2 温度下的蒸汽压为 p_2 , 可以求液体的蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 。

② 已知某液体的蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 和 T_1 温度下的蒸汽压为 p_1 , 可以求液体在 T_2 温度下的蒸汽压 p_2 。

(3) H_2O 与 CO_2 的单组分相图图 1.1 H_2O 的单组分相图图 1.2 CO_2 的单组分相图

从图中找出液体的正常沸点、凝固点、三相点和超临界液体区域。了解超临界液体所具有的特殊性质和应用。

三、溶液

(1) 掌握溶液的各种浓度表达式及其相互之间的换算关系

(2) 掌握稀溶液的依数性

① 在稀溶液中有一类性质仅与溶液的浓度有关,而与溶质的本质无关,德国化学家奥斯瓦尔德把这类性质称为稀溶液的依数性。

② 稀溶液的依数性包括蒸汽压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压。这些性质的核心是溶液的蒸汽压下降。

③ 稀溶液依数性及其表达式

a. 蒸汽压下降——拉乌尔定律

$$\Delta p = p_{\text{剂}}^0 - p_{\text{液}} = x_{\text{质}} \cdot p_{\text{剂}}^0 = (1 - x_{\text{剂}}) \cdot p_{\text{剂}}^0$$

$$p_{\text{液}} = x_{\text{剂}} \cdot p_{\text{剂}}^0$$

即在一定温度下,某难挥发性、非电解质稀溶液的蒸汽压等于纯溶剂的蒸汽压乘以溶剂的摩尔分数。

如果两种挥发性液体混合成一种溶液,例如 C_6H_6 (benzene) 和 C_7H_8 (toluene) 的混合,没有热效应和体积变化,这样的混合溶液称为理想溶液,那么这两种液体以任何比例相混合,其溶液均服从拉乌尔定律,即 $p_1 = x_1 p_1^0$, $p_2 = x_2 p_2^0$, $p_{\text{T}} = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0$ 。