

科学版习题精解系列

# 大学化学

## 习题精解

(下册)

湖南大学化学化工学院 组编  
汪秋安 主编

- 无机化学
- 分析化学 部分
- 有机化学



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

## 内 容 简 介

本书为《科学版习题精解系列》之一。

本书是根据现行大学理工科化学教学大纲的要求,配合国家理工科化学基础课程教学基地——湖南大学化学化工学院组编的《无机化学》、《分析化学》和《有机化学》系列教材内容编写而成。本书每章在简明扼要地介绍基本知识和内容后,对各题给出解题思路、方法或答案,便于读者自学,加深对相关章节内容的理解和掌握,并能灵活运用有关知识。书后分别附有近3年湖南大学招考硕士研究生的无机、分析和有机化学试题及参考答案,可供读者综合复习参考。

本书可作为高校理工科化学、应用化学、化工、材料、生物、环境等专业的师生及其他自学者学习的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

大学化学习题精解(下册):无机化学、分析化学、有机化学部分/汪秋安主编. —北京:科学出版社,2003

(科学版习题精解系列)

ISBN 7-03-011217-2

I. 大… II. 汪… III. 化学-高等学校-解题 IV. O6-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第014443号

策划编辑:刘俊来 王志欣/文案编辑:吴贵泰 吴伶伶/责任校对:朱光光  
责任印制:安春生/封面设计:槐寿明

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

西康印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2003年7月第一版 开本:720×1000 1/16

2003年7月第一次印刷 印张:28 3/4

印数:1—3 000 字数:552 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

# 《大学化学习题精解(下册)》编委会

主 编 汪秋安

编写人员(按拼音排序)

安德烈 陈增萍 邓 伟 江国防

李志强 罗明辉 唐怀军 王玉枝

吴朝阳 曾鸽鸣

# 目 录

## 无机化学部分

1 溶剂化学 .....	(3)
2 配位化学基础 .....	(9)
3 s 区元素 .....	(22)
4 p 区元素 .....	(25)
5 ds 区元素 .....	(54)
6 d 区元素 .....	(64)
7 镧系元素和锕系元素 .....	(78)
8 元素定性分析 .....	(79)

## 分析化学部分

1 分析质量保证 .....	(95)
2 化学分析法 .....	(110)
3 分离分析方法 .....	(122)
4 原子光谱分析法 .....	(129)
5 分子光谱分析法 .....	(131)
6 核磁共振谱法 .....	(143)
7 质谱法 .....	(148)
8 电化学分析法 .....	(152)

## 有机化学部分

1 有机化合物的结构和性质 .....	(169)
2 脂肪烃 .....	(178)
3 脂环烃 .....	(203)
4 芳烃 .....	(212)
5 含卤有机化合物 .....	(237)
6 碳氧单键化合物 .....	(258)
7 碳氧双键化合物 .....	(282)
8 含杂原子化合物 .....	(318)
9 元素有机化合物 .....	(342)

---

10	生物有机化合物	(351)
11	周环反应	(366)
12	有机合成	(376)

### 测试题及答案

1	无机化学	(385)
2	分析化学	(403)
3	有机化学	(423)

# 无机化学部分



# 1 溶剂化学

## 1.1 内容提要

本章主要介绍溶剂的基本概念和溶解过程;常用溶剂——水的结构、物理性质和反应,以及非水溶剂的应用。

本章要熟悉下列内容:

(1)溶液中量多的成分叫溶剂,量少的成分叫溶质。

(2)溶解过程可分为两个吸热过程和一个放热过程。

(3)水的介电常数高使带电粒子溶剂化的容量大,因此水是一种很好的溶剂。水可作为氧化剂被还原成氢气,也可以作为还原剂被氧化成氧气。

(4)液氨是碱性溶剂,硫酸、硝酸、王水、氢氟酸为酸性溶剂,都存在自身离解平衡。

(5)非水溶剂对于水溶液中难以生成的化合物制备、改进工艺、提高产率等有重要意义。

## 1.2 习题解析

**题 1.1** 溶液与化合物有什么不同?溶液与普通混合物又有什么不同?

**答** 溶液是一种或几种物质以分子、原子或离子的状态,均匀地分布在另一种物质中而形成的稳定的分散系统。溶液是一种混合物,其中各种物质的化学性质不发生改变,分离后仍然保持原来特性。化合物是含有两种或两种以上元素的物质,是纯净物。

溶液中的各物质是均匀分布的,整个分散系统是相对稳定的,而普通混合物中各物质一般不是均匀分布的,而且分布也易发生变化。通常溶液中的溶剂对溶质会产生溶剂化作用,会有热能吸收或放出。溶液中溶质的存在状态可能会发生改变,如 NaCl 晶体在水溶液中是以水合钠离子和水合氯离子的形式存在,而普通混合物不会有这些变化发生。

**题 1.2** 试述溶质、溶剂、稀溶液、浓溶液、不饱和溶液、饱和溶液、过饱和溶液的含义。

**答** (1)溶质:广义的溶质是指溶液中量少的成分。通常,气体、固体溶于液体



时,把液体称为溶剂,而把气体、固体称为溶质。当两种液体互溶时,量多的成分为溶剂,量少的成分则为溶质。

(2)溶剂:广义的溶剂是指溶液中量多的成分;狭义上,溶剂是指在化学组成上不发生任何变化,并能溶解其他物质(一般指固体)的液体,或者与固体发生化学反应(溶剂化反应)并将固体溶解的液体。凡气体、固体溶于液体时,液体为溶剂;气体、固体为溶质。两种液体互溶时,量多的成分称为溶剂,量少的成分则为溶质。

(3)溶液:一种或几种物质以分子、原子或离子的状态,均匀地分布在另一种物质中的分散系统。溶液可以是液态、气态或固态。通常所说的溶液指液态溶液。

(4)稀溶液、浓溶液:它们是一对表示溶液中某组分的相对含量的定性描述性概念。单位体积(或质量)中含少量溶质的溶液称为“稀”溶液,而把含较多溶质的溶液看成“浓”溶液。

(5)不饱和溶液、饱和溶液、过饱和溶液:在一定的温度和压力下,物质在一定量的给定溶剂中溶解达到了最大量,并且能恒稳定存在,此时该溶液为饱和溶液。此时溶解的溶质量(最大量)即为在该溶液中溶质的溶解度。当溶解的溶质量低于这一数值时,溶液为不饱和溶液。有时溶质的量可以超过这一数值,此溶液为过饱和溶液,但过饱和溶液是一种亚稳定状态,在条件变化或时间较长时,过量溶质的析出会随时发生。

**题 1.3** 什么叫溶液的浓度?浓度和溶解度有什么区别和联系?固体溶解在液体中的浓度有哪些表示方法?比较各种浓度表示方法在实际使用中的优缺点。

**答** 一定量溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度。浓度和溶解度都用来表示溶质在溶液或溶剂中的含量。但溶解度是某种溶剂单位体积(或质量)中所能溶解的溶质的最大量。浓度指各种程度下溶液中溶质的量。固体溶解在液体中的浓度有质量分数( $w_B$ ),物质的量浓度( $c_B$ )和质量摩尔浓度( $m_B$ )三种常用的表示方法。当知道溶质的质量,而不知道其物质的量时(尤其在溶质为某一未知物而无法换算成物质的量时)采用  $w_B$  较好。如清楚地知道溶质为何物时,采用  $c_B$ 、 $m_B$  较好。因为  $c_B$ 、 $m_B$  可换算成  $w_B$ 。 $c_B$  因表示 1L 溶液中溶质的物质的量,数值计算较方便而最为常用。

**题 1.4** 为什么 NaOH 溶解于水时,所得的碱液是热的,而  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶解于水时,所得溶液是冷的?

**答** 物质溶解时有两个吸热过程和一个放热过程,即①当溶质溶解时,需要克服溶质分子与溶质分子之内的相互作用,需吸热;②溶质质点被相互分开后,进入溶剂中,由于溶剂分子相互作用,接纳溶质分子也需吸收能量,为吸热过程;③溶质分子分散进入溶剂后,与邻近的溶剂分子相互作用,放出热量。

当过程①、②吸收的热量小于过程③放出的热量时,整个过程表现为放热,

NaOH 即属于这一情况;反之,会吸热,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  即属于后一种情况。

**题 1.5** 把相同质量的葡萄糖和甘油分别溶于 100g 水中,问所得溶液的沸点、凝固点、蒸气压和渗透压是否相同?为什么?如果把相同物质的量的葡萄糖和甘油溶于 100g 水中,结果又怎样?说明之。

**答** 当葡萄糖和甘油的质量相同时,由于二者的相对分子质量不同,所以物质的量不相同,从而分子数不相等。水溶液的沸点、凝固点、蒸气压和渗透压具有依数性,即难挥发性的非电解质稀溶液的通性(蒸气压、沸点、凝固点、渗透压)与一定量溶剂中溶解的溶质的物质的量成正比,与溶质的本性无关,所以此时葡萄糖和甘油的水溶液的这四个物理量是不相同的。

相反,当葡萄糖与甘油的物质的量相同时,这四个物理量是基本相同的。

**题 1.6** 回答下列问题:

(1)提高水的沸点可采用什么方法?

(2)为什么海水中的鱼不能生活在淡水中?

(3)为什么临床常用质量分数为 0.9% 的生理盐水和质量分数为 5% 的葡萄糖溶液作输液?

(4)为什么浮在海面上的冰山其中含盐极少?

**答** (1)提高水的沸点可采用加压的方法,也可采用加入少量其他物质,尤其是难挥发的非电解质。

(2)因为海水鱼体内盐分含量高于淡水,如生活在淡水中,因体内渗透压较高会有大量水分渗入而胀破细胞导致鱼类死亡。

(3)因为 0.9% 的生理盐水和 5% 的葡萄糖溶液与人体内浓度刚刚相等。此时不会在细胞膜两侧造成渗透压差而发生吸水或脱水有害现象。

(4)冰山中含盐极少,取决于两个原因:一方面是部分冰(尤其是上层)为蒸汽直接冷凝而成,从而含盐较少;另一个重要原因是冰发生了高度的缔合,形成  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,将盐“挤”出了冰。[缔合后分子结构相对单个  $\text{H}_2\text{O}$  形成的水,结构要疏松,空隙率要大,但其空隙不足以容纳盐分子(或离子)]。

**题 1.7** 10.00mL NaCl 饱和溶液重 12.003g,将其蒸干后得 NaCl 3.17g,试计算:

(1)NaCl 的溶解度;

(2)溶液的质量分数;

(3)溶液的物质的量浓度;

(4)盐的摩尔分数;

(5)水的摩尔分数。

**解** (1)  $W_{\text{水}} = W_{\text{溶液}} - W_{\text{溶质}}$   
 $= 12.003 - 3.17 = 8.833(\text{g})$

设 NaCl 的溶解度为  $x$ g, 则

$$\frac{x}{100} = \frac{3.17}{8.833}$$

解之, 得

$$x \approx 35.9(\text{g})$$

$$(2) \quad w_B = \frac{W_{\text{溶质}}}{W_{\text{溶液}}} \times 100\% = \frac{3.17}{12.003} \times 100\% = 26.41\%$$

$$(3) \quad n_B = \frac{W_{\text{溶质}}}{M_{\text{溶质}}} = \frac{3.17}{58.5} = 0.0542(\text{mol})$$

$$c_B = \frac{n_B}{V_{\text{溶液}}} = \frac{0.0542}{10.00/1000} = 5.42(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(4) \quad n_{\text{水}} = 8.833/18 = 0.491(\text{mol})$$

$$n_B(\%) = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{水}}} \times 100\% = 9.95\%$$

$$(5) \quad n_{\text{水}}(\%) = 1 - n_B\% = 1 - 9.95\% = 90.05\%$$

**题 1.8** 计算下列各溶液的物质的量浓度:

(1) 把 15.6g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶解在 1.50L 水中;

(2) 在 1L 水溶液中含有 20g  $\text{HNO}_3$ ;

(3) 在 100mL  $\text{CCl}_4$  溶液中含有 7.0mmol  $\text{I}_2$ ;

(4) 在 100mL 水溶液中含 1.00g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

解 (1)  $\frac{15.6/46}{1.50} \approx 0.220(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  (体积变化极小, 可忽略不计)

$$(2) \quad \frac{20/63}{1} \approx 0.317(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(3) \quad \frac{7.0/1000}{100/1000} = 0.07(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(4) \quad \frac{1.00/294}{100/1000} = 0.034(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

**题 1.9** 现有一甲酸溶液, 密度是  $1.051\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 含有质量分数为 20.0% 的  $\text{HCOOH}$ , 已知此溶液中含有 25.00g 纯甲酸, 求此溶液的体积。

解  $W_{\text{溶液}} = W_{\text{溶质}}/w_B = 25.00/(20.0\%) = 125(\text{g})$

$$V_{\text{溶液}} = W_{\text{溶液}}/\rho_{\text{溶液}} = 125/1.051 \approx 118.93(\text{mL})$$

即  $V_{\text{溶液}} = 0.119(\text{L})$

**题 1.10** 在 26.6g 氯仿中溶解 0.402g 萘  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , 其沸点比氯仿的沸点升高 0.455K, 求氯仿的沸点升高常数。

解  $\Delta T_b = K_b m_B$

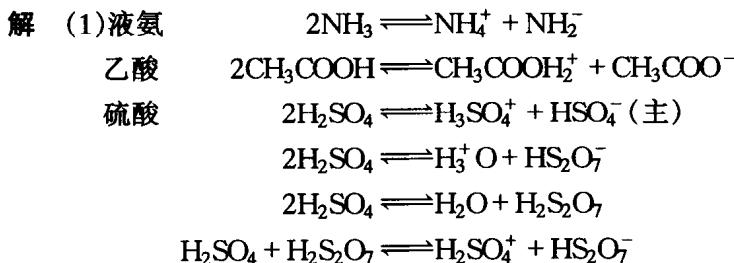
$$\Delta T_b = 0.455\text{K}$$

$$m_B = \frac{n_B}{W_{\text{溶剂}}} = \frac{0.402/128}{26.6/1000} = 0.118(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{m_B} = \frac{0.455\text{K}}{0.118\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \approx 3.85(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

题 1.11 有下列三种溶剂:液氨、乙酸和硫酸。

- (1)写出每种纯溶剂的电离方程;
- (2)HAc 在液氨和硫酸溶剂中是以何种形式存在? 用什么方程式表示?
- (3)上述溶液对纯溶剂而言是酸性还是碱性?

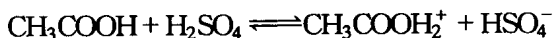


(2)HAc 在液氨中因发生如下反应



故以  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  形式存在,这是因为相对  $\text{NH}_3$  而言  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的给质子能力较强。

HAc 在硫酸中因发生如下反应



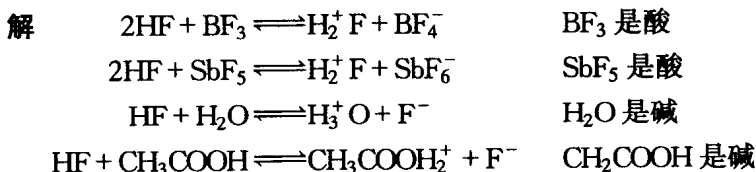
因此以  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  形式存在,这是因为相对而言  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的给质子能力更强。

(3)HAc 的液氨溶液相对于液氨而言呈酸性。

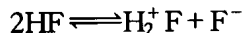
而 HAc 的硫酸溶液相对于硫酸而言呈碱性。

题 1.12 在液态 HF 中下列物质作为酸还是碱? 写出方程式。

$\text{BF}_3$   $\text{SbF}_5$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{C}_6\text{H}_6$



在  $\text{C}_6\text{H}_6$  中, HF 的自身电离远大于与  $\text{C}_6\text{H}_6$  的反应,即

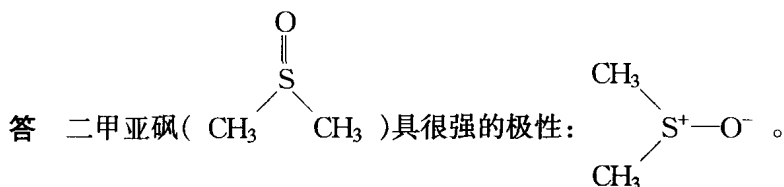


$\text{C}_6\text{H}_6$  应为中性(当溶剂),只有极微量的  $\text{C}_6\text{H}_6$  参加反应,即



此时,  $\text{C}_6\text{H}_6$  是碱。

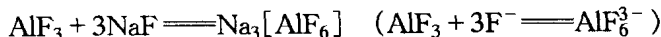
题 1.13 对极性和离子型物质,二甲基亚砷是一个很好的溶剂,为什么?



根据“相似者相溶”原理(即极性物质易溶于极性溶剂;非极性物质易溶于非极性溶剂)可知,对于极性和离子型物质(离子型物质可看做极性物质的极端情况),二甲基亚砷是一个很好的溶剂。

题 1.14  $\text{AlF}_3$  不溶于  $\text{HF}$  中,当有  $\text{NaF}$  存在时, $\text{AlF}_3$  将溶解,当加入  $\text{BF}_3$  于此溶液中, $\text{AlF}_3$  又将沉淀,用方程式解释这些现象。

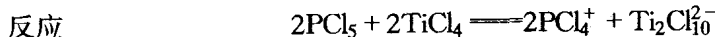
解  $\text{AlF}_3 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{AlF}_2^+ + \text{F}^-$  (因  $2\text{HF} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{F}^-$  出来的  $\text{F}^-$  太少)



题 1.15 由溶剂理论讨论下面两个酸碱反应



解  $\text{PCl}_5$  在上述两个反应中作为溶剂,其自身离解为



中实际上为



即  $\text{TiCl}_4$  作为酸与溶剂离解产生的碱反应。

同理,后一反应中  $\text{NbCl}_5$  也作酸与  $\text{PCl}_6^-$  反应,即



( $\text{PCl}_6^-$  还原为  $\text{PCl}_5$ , 不计入总反应式中)

## 2 配位化学基础

### 2.1 内容提要

本章主要介绍配合物的基本概念和配位键的本质；配合物的价键理论和晶体场理论的主要论点，并能用此解释一些实例；配离子稳定常数的意义和应用；配合物的反应类型和重要反应类型的简单机制。

本章要熟悉下列内容：

- (1) 配合物的定义、组成、分类、命名和异构现象。
- (2) 价键理论、晶体场理论、分子轨道理论对配合物结构及性质的解释。
- (3) 水溶液中配合物的稳定性比较，以及与配离子稳定常数相关的计算。
- (4) 配合物的反应类型有取代反应、氧化还原反应、异构化反应、加成与消去反应及配体上发生的亲核、亲电反应等。利用反位效应进行配合物的合成。

### 2.2 习题解析

**题 2.1** 下列化合物中哪些是配合物？哪些是螯合物？哪些是复盐？哪些是简单盐？

- |  |  |
|--|--|
| (1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                  | (2) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$                      |
| (3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | (4) $\text{K}_2\text{PtCl}_6$                                  |
| (5) $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$  | (6) $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$            |
| (7) $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$  | (8) $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

**解** 配合物有：(2)，(4)，(5)，(6)，(7)

螯合物有：(5)，(6)，(7)

复盐有：(3)，(8)

简单盐有：(1)

注：部分学者认为  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中有四个  $\text{H}_2\text{O}$  分子与  $\text{Cu}^{2+}$  以配离子形式存在，故也可将  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  作为配合物看待。

**题 2.2** 命名下列各配合物和配离子：

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| (1) $(\text{NH}_4)_3[\text{SbCl}_6]$ | (2) $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ |
|--------------------------------------|--|

- (3)  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  (4)  $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{en})]$   
 (5)  $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$  (6)  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})]^{3-}$   
 (7)  $[\text{Ir}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  (8)  $\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)(\text{Py})$   
 (9)  $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$  (10)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ZnCl}_4]$

解 (1) 六氯合铈(III)酸铵

(2) 一氯化二氯·四水合钴(III)

(3) 三氯化三乙二胺合钴(III)

(4) 羟基·草酸根·水·乙二胺合铬(III)

或一羟基·一草酸根·一水·一乙二胺合铬(III)

(5) 一氯·一硝基·四氨合钴(III)离子

(6) 五氰·一羰基合铁(II)酸根离子

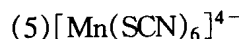
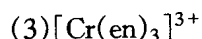
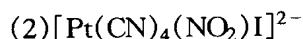
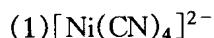
(7) 二氯化一亚硝酸根·五氨合铱(III)

(8) 一溴·一氯·一氨·一吡啶合铂(II)

(9) 四羟基合金(III)酸钾

(10) 四氯合锌(II)酸四氨合铂(II)。

题 2.3 指出下列配离子中形成体的氧化数和配位数。



解 (1) Ni, 氧化数为 + II, 配位数为 4;

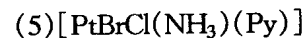
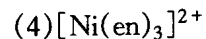
(2) Pt, 氧化数为 + IV, 配位数为 6;

(3) Cr, 氧化数为 + III, 配位数为 6;

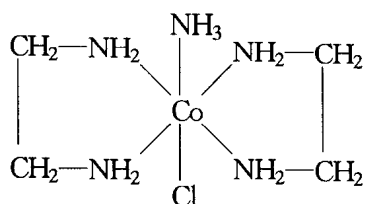
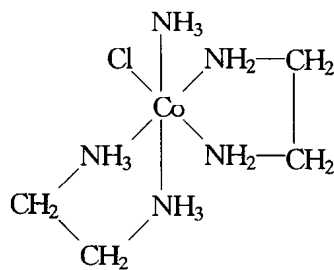
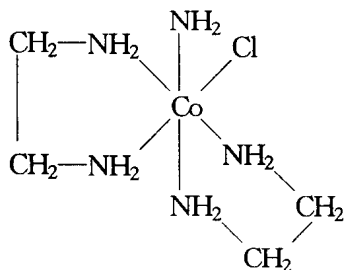
(4) Fe, 氧化数为 + II, 配位数为 6;

(5) Mn, 氧化数为 + II, 配位数为 6。

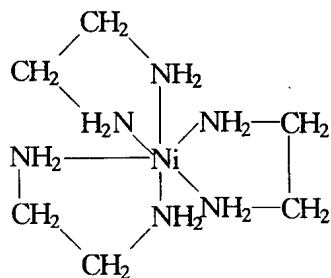
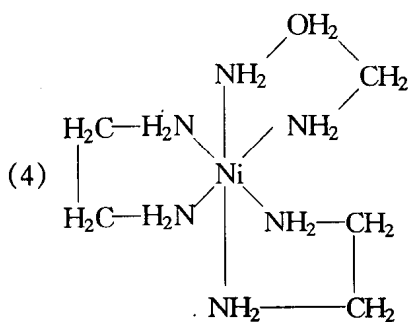
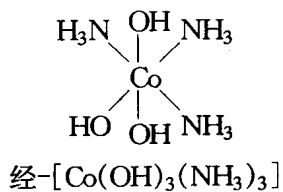
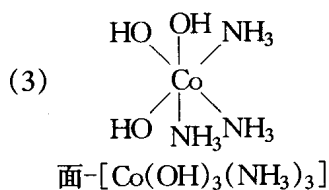
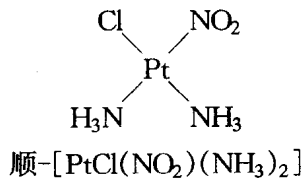
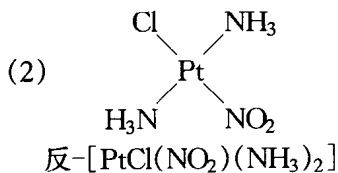
题 2.4 指出下列化合物的空间构型并画出它们可能存在的几何异构体。



解 (1)

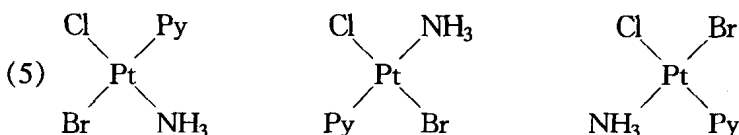
反- $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{2+}$ 

旋光异构体

顺- $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{2+}$ 

旋光异构体





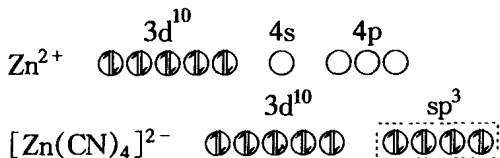
共 3 个异构体

**题 2.5** 解释下列事实:

(1)  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  配离子为四面体构型, 而  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  配离子却是平面正方形。

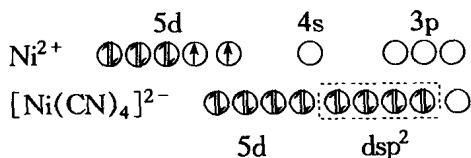
(2)  $\text{Ni}(\text{II})$  的四配体化合物既可以有四面体构型也可以有平面正方形构型, 但  $\text{Pd}(\text{II})$  和  $\text{Pt}(\text{II})$  却没有各自的四面体配合物。

**解** (1)  $\text{Zn}^{2+}: 3d^{10}$ , 5 个 d 轨道全充满, 只能采取外轨道杂化成键, 即外轨型。



$sp^3$  杂化, 故为四面体构型。

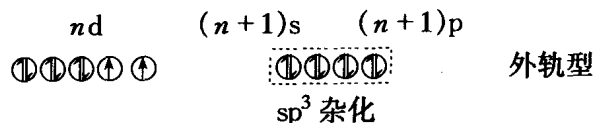
$\text{Ni}^{2+}: 3d^8$ ,  $\text{CN}^-$  为强场配体, 迫使原来成单电子先成对, 再利用空轨道杂化成键:



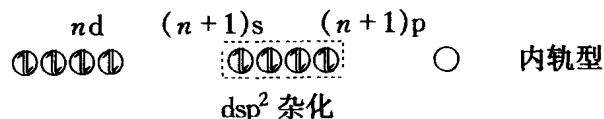
$dsp^2$  杂化, 故为平面正方形构型。

(2)  $\text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}): d^8$

如采取四面体构型为  $sp^3$  杂化, 电子分布如下



如采取平面正方形构型为  $dsp^2$  杂化, 电子分布如下



根据晶体场理论可知, 取正四面体构型时 d 电子分布可认为如下:

此时,  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  轨道上电子为非对称占据, 即  $d_{yz}, d_{zx}$  轨道上比  $d_{xy}$  轨道上分别少一个电子, 根据 John-Teller 效应可知会发生畸变而成为变形四面体, 此时轨