

硕士生入学考试
基础课自学丛书



HUO

HI

无机化学

朱全荪 李琇琳 编

HENG

高等教育出版社

硕士生入学考试基础课自学丛书

无机化学

朱全荪 李琇琳 编

高等教育出版社

(京)112 号

内 容 简 介

本书是高等工业学校《硕士生入学考试基础课自学丛书》之一。本书主要根据 1987 年高等教育出版社发行的高等工业学校《化学课程教学基本要求》，同时参考了国内外工科院校目前所采用的各种无机化学教材并结合编者的多年教学实践经验而编写成的。内容包括无机化学原理及元素化学中各族单质及重要化合物的性质、组成、结构和制备方法。

书中针对历届硕士生无机化学入学考试中出现的带有普遍性、典型性的问题，概括地叙述了有关基本理论和基础知识，并通过典型例题的分析，尽可能使读者掌握解题的思路、方法和技巧。每章后均有一定数量的练习题，帮助读者掌握各章的重点和难点，提高读者的应试能力。

本书适合高等工业学校本科学士、电视大学、职工大学、函授大学等各种高等学校的毕业生，以及进一步自学提高的读者使用。

硕士生入学考试基础课自学丛书

无 机 化 学

朱全荪 李琇琳 编

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

民族印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 8 字数 160 000

1993 年 4 月第 1 版 1993 年 4 月第 1 次印刷

印数 0001—4 095

ISBN 7-04-003863-3/O·1128

定价 4.30 元

硕士生入学考试基础课自学丛书

编写委员会

主任委员	李煌果
副主任委员	过增元
委 员	沈永欢
	张 黠
	陈广汉
	袁道之
	朱开云
	范印哲
	王秀卿

序

《中共中央关于教育体制改革的决议》指出，教育必须为社会主义建设服务，社会主义建设必须依靠教育。

研究生教育是一个高层次的教育，是我国高等教育体系中的重要组成部分。它担负着为国家培养高级专门人才的任务，这些人才在本门学科专业方面应具有坚实的基础理论和系统的专门知识，能够从事科学研究、教学工作以及各种实际工作。走上工作岗位后，他们将是科学研究的生力军，是各行各业的骨干力量，有的经过锻炼和提高还将担负更为重要的工作。

一九七八年以来，在党中央的关怀下，我国的研究生教育得以较快的恢复和发展。招生、培养和学位授予工作不断改进，教育质量不断提高。这几年，全国共招收研究生 16.6 万人，其中博士生 7000 多人，已毕业研究生 5.1 万人，其中博士生 700 多人。目前在校研究生共 11 万多人，其中博士生 7000 人。现在我国研究生教育有博士生、硕士生两个层次，有博士生、硕士生和研究生班研究生三种类型；从学习方式讲，有脱产学习研究生和在职学习研究生；从分配去向讲，除有国家计划内实行统一分配的外，还有委托培养研究生和定向培养研究生；同时，还开展了联合招生和联合培养的工作。根据国家教委 1985 年提出的“七五”期间研究生教育要贯彻“保证质量，稳步发展”的方针，我国的研究生教育正在以提高质量为中心，稳步地向前发展中。

我们培养出来的研究生，应该是有理想、有道德、有文化，有纪律的专门人才，而且在“四有”方面还应有更高的要求；应该做到坚持四项基本原则，有较好的马克思主义理论基础、自觉地执行党的路线、方针和政策；应该既有远大的革命理想，又有艰苦奋斗为人民献身的精神，在各项实际工作中继往开来，开拓前进，为祖国社会主义现代化建设的伟大事业做出贡献。

为能切实做好研究生教育工作，在招生、培养、学位授予等主要环节上，都应从提高培养质量着眼，培养质量应当包括政治素质和业务素质两个方面。这里有培养单位在各个环节各个方面的一系列工作，还要有学生自身的努力。各级各类人才的培养，包括高级专门人才的培养，当然必须要靠各级各类学校，但是学校培养不是唯一途径，实际工作中的培养和锻炼，各种形式自学提高，也起着十分重要的作用。研究生的招生和培养，必须充分重视理论联系实际这个根本问题。要不断创造条件，多招收在职人员入学，在培养过程中，结合我国建设的需要及研究生教育发展的现状，更多地培养应用型人才，培养各方面的实际工作者，在整个培养过程中都应贯彻理论结合实际这一原则。国家教委多次强调，注意多招收有一定实际工作经验的优秀在职人员，特别是应用性学科、实际技能要求比较强的学科，更应做好这方面的工作。关于这一点，应该说现在是有条件的。恢复高考以后，自1981年开始有一批批的大学本科毕业生走上社会，他们当中的许多人在实际工作中坚持自学，准备报考研究生；同时，近几年我国的成人高等教育有了较大的发展，在这部分毕业生中有学习好、工作

好、表现好的青年，立志深造，坚持业余自学，也在准备报考研究生。所以说，现在研究生考生在社会上有了较稳定的来源。

青年人应该有一点自学精神，不仅没有上大学的青年需要自学，受过高等教育的人同样需要自学。这里说的自学，是根据社会的发展，科学的进步，特别是国家建设的需要而进行的知识技能的不断补充、完善和更新。因此，任何人，无论是否受过高等教育，都有一个自学提高的任务。只有这样，我们的青年同志在祖国的四化建设中，在各自的工作岗位上，才能做出较大的成绩和贡献。同样，青年同志在自学时，应有一个明确的目标和具体打算，但有一点是应强调的，那就是要兼顾基础理论和专业知识两个方面，再则，从事不同学科专业的学习和从事不同行业在不同岗位上工作的同志，还需要建立一个理想的知识结构，这就要根据祖国四化建设的需要，坚持理论联系实际，运用所学知识搞好工作，在实际工作中又要坚持自学不断提高。

现在有越来越多的青年报考研究生，希望有个提高的机会，这是一件很好的事情，但也应指出，考取研究生只是提高的一种途径，而不是唯一的途径。因而，有志青年不论是否考取研究生，都应懂得“人贵在学，学贵在恒”的道理，坚持不懈地在科学的道路上攀登，正如马克思所说：“在科学上面是没有平坦的大路可走的，只有那在崎岖小路的攀登上不畏劳苦的人，才有希望到达光辉的顶点”。

李煌果

一九八七年八月

前 言

为了满足在职工作人员和应届本科大学毕业生在报考工科硕士研究生时复习无机化学课程的需要,编写了本复习指导书。

编者在编写本书前曾分析和研究了1978~1987年多所高等院校和科研单位有关招收硕士研究生的无机化学试题。这些试题有以下几个主要特点:

1. 内容范围广泛。试题覆盖了无机化学的全部内容,涉及有关化学原理的所有各章及元素化学中各族单质及化合物的重要性质、组成、结构和制备方法。

2. 着重考核基本概念、基本知识和基础理论的掌握及使用。试题的难度并不大。

3. 不同专业的考题虽然侧重面有所不同,但工科类院校招收硕士生试题所涉及的深广度基本上是与国家教委委托课程教学指导委员会制定的教学基本要求相符合的。

基于以上分析,本书编者基本上是根据1987年高等教育出版社印发的高等工业学校《化学课程教学基本要求》,参考了国内外工科院校目前所采用的各种无机化学教材,并结合多年教学实践经验而编写成的。

考虑到考生在大学期间已经学过无机化学课程,因此,本复习指导书的主要任务在于帮助考生深化对无机化学基本内容的理解。为此,编者一方面在对历届考题进行分析的基础

上, 对各章的重点内容进行必要的复习; 另一方面将试题归纳、分类、总结, 从中选出具有代表性的试题和一些必须掌握的习题编入各章之后, 同时还对某些容易出错的试题进行指导性分析, 以使考生能掌握不同形式的试题。

元素化学这部分知识在一般教材中均按元素周期表分族进行讨论, 通常对每族或每一元素的单质、氢化物、卤化物、氧化物及其水合物、含氧酸及其盐、硫化物和配合物…逐一介绍, 再根据其重要性, 进一步讨论其组成、结构、制备及用途。本书为了帮助考生更好地进行复习, 采取在考生已有分族学习的基础上对知识进行归类的方法, 以达到加深对元素化合物性质及其变化规律的了解和记忆; 还编入相当数量的元素化学的多种类型试题, 对某些重要化合物性质还从各种不同角度反复命题, 以达巩固及综合运用元素化学知识的目的。

中国地质大学化学教研室李纯用教授对此书初稿认真审阅并提出许多宝贵意见, 在此表示衷心感谢。

由于编者学识所限, 书中难免有错误和不足之处, 希望广大读者多提批评和意见。

编 者

1991 年 6 月

目 录

第一章 化学反应速度与化学平衡	1
一、化学反应速度	1
二、化学反应的自发性与进行程度	6
三、化学平衡及其移动	13
例题分析	20
习题	33
答案	36
第二章 电离平衡	38
一、离子浓度与离子活度	38
二、水的电离平衡与 pH	38
三、一元弱电解质的电离平衡	39
四、多元弱电解质的电离平衡	42
五、同离子效应与缓冲溶液	43
六、盐类水解	44
七、酸碱理论	48
例题分析	55
习题	61
答案	63
第三章 沉淀平衡	65
一、溶度积常数	65
二、溶度积规则	66
三、沉淀的生成	66
四、分步沉淀	67
五、沉淀转化	68
六、沉淀溶解	68

例题分析	69
习题	77
答案	78
第四章 氧化还原反应	80
一、氧化和还原	80
二、原电池	82
三、电极电位	83
四、电极电位的理论确定	86
五、Nernst 方程——浓度对电极电位的影响	87
六、电极电位的应用	89
七、元素标准电极电位图	91
八、电位-pH 图	95
例题分析	98
习题	106
答案	108
第五章 配位平衡	109
一、配离子的离解平衡	109
二、配离子的稳定常数	109
三、稳定常数的应用	110
四、配位-配位平衡	111
五、沉淀溶解-配位平衡	111
六、配位-氧化还原平衡	112
例题分析	114
习题	118
答案	119
第六章 原子结构和元素周期律	120
一、核外电子运动的特点	120
二、核外电子运动状态	122
三、核外电子的排布	129

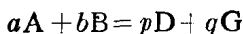
四、原子结构与元素周期表	132
五、元素基本性质的周期性	132
例题分析	135
习题	139
答案	141
第七章 分子结构	143
一、化学键理论	143
二、配合物的结构	162
例题分析	173
习题	184
答案	185
第八章 元素化学	189
I 主族元素	189
一、单质的晶体结构和性质	189
二、重要化合物的性质与结构	193
II 副族元素通性	209
一、原子半径	209
二、过渡元素的金属性	210
三、过渡元素的氧化值	210
四、过渡元素的氧化物及氢氧化物的性质	212
五、过渡元素形成化合物的价键特征及配合倾向	212
六、过渡元素水合离子的颜色	213
七、过渡元素金属及其化合物的磁性	214
八、催化性	214
例题分析	215
习题	231
答案	237

第一章 化学反应速度与化学平衡

一、化学反应速度

1. 化学反应速度

任一化学反应



从左向右进行的速度，通常是用单位时间内某一反应物浓度(或分压)的减少或某一生成物浓度(或分压)的增加来表示。同一反应，用不同的物质为基准表示反应速度时，其数值并不一定相同；但这些数值之间的比，却恰好是这个完整反应式中各物质前的系数(化学计量数)之比。即

$$v_A : v_B : v_D : v_G = a : b : p : q$$

反应速度是随着反应进行的时间而改变的。通过实验测定某一时间间隔 Δt 内基准物质的浓度(或分压)变化的计算，得到的反应速度叫做平均速度；经过数学处理，得到 $\Delta t \rightarrow 0$ 时的反应速度叫做瞬时速度。

反应速度除了与反应物本身有关外，还与某些外界因素有关，浓度、压力、温度和催化剂等对反应速度都有影响。

2. 有效碰撞、活化分子与活化能

化学反应发生的必要条件是反应物分子(或原子、离子)之间的相互碰撞。但并非反应物分子每次碰撞都能发生反应，其中绝大多数的碰撞是无效的，只有少数分子在碰撞时才能发生反应，这种能发生反应的碰撞，称为有效碰撞。因为相

互碰撞的分子不但方位要恰当，它们的能量还要达到或超过一定的限额才能发生有效碰撞。能发生有效碰撞的反应物分子，称为活化分子。活化分子具有的平均（或最低）能量(E)与反应物分子的平均能量($\bar{E}$)之差，称为活化能(E_a)：

$$E_a = E - \bar{E}$$

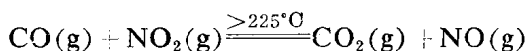
对于一定反应，在一定条件下，进行反应所要求的活化能是个定值，化学反应不同，活化能的大小不同；一般说，化学反应的活化能在 $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。在相同条件下，反应的活化能越小，反应物的活化分子数目就越多，有效碰撞的次数就越多，反应速度就越快。

反应物的总分子数是一个庞大的数目，可是活化分子所占的分子分数是 $\exp(-E_a/RT)$ 。对于很多化学反应来说，如 $E_a = 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时，这个分数只不过是 3×10^{-11} （在 25°C 时），所以反应体系内能发生有效碰撞的活化分子数是很少的。反应体系的温度升高，它的活化分子分数值迅速增大。所以提高温度会加快反应速度。

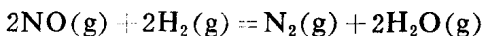
3. 反应机理概念、基元反应与非基元反应

化学反应式往往只表示原始反应物和最终产物，并不表示这个反应的途径或步骤。反应的途径或步骤即微观进行的过程，称为反应机理或反应历程。

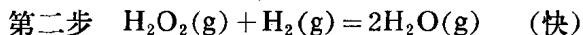
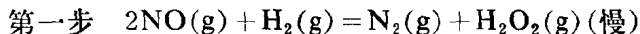
反应物分子在有效碰撞中一步直接生成产物的反应称为基元反应。例如：



经若干步基元反应才能生成产物的反应,称为非基元反应,又称复杂反应。例如,反应:



实际上是分两步进行的,由两个连续的基元反应组成:

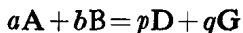


其中,第一步的反应速度慢,决定了整个反应的反应速度,是整个反应的控制反应速度步骤,称为控速(或定速)步骤。

研究反应速度时,应该区分基元反应和非基元反应。对于非基元反应,还应找出它的每一步基元反应方程,找出它的控速(慢的)步骤。只有抓住控速步骤的反应速度及其影响因素,才能对症下药地解决反应速度问题。

4. 质量作用定律——浓度与反应速度的关系

对于基元反应,其反应速度与各反应物浓度幂的乘积成正比,这叫质量作用定律。例如,在一定温度下,基元反应



$$v \propto c^a(\text{A}) c^b(\text{B})$$

$$v = k c^a(\text{A}) c^b(\text{B})$$

方程式中 k 叫做反应速度常数。这个方程式叫速度方程式。

应该注意以下几点:

(1) 这个定律只适用于基元反应,非基元反应不能直接使用质量作用定律。若不知反应机理,其反应速度方程为 $v = k' c^x(\text{A}) c^y(\text{B})$, 其中 k' 、 x 、 y 均由实验确定。

(2) 这个反应速度是正反应(由左向右)的速度,在一定温度下,只与反应物浓度幂有关。随着反应的进行,反应物的

浓度随时都在变化,所以,求出的反应速度应该是瞬时速度。

(3) 一个反应的反应速度,既可以用反应物浓度变化表示,也可以用生成物浓度变化表示,其数值并不一定相同。但在一定条件下,反应速度的值是确定的。所以,在使用质量作用定律时,要注意到用以表示反应速度的基准物不同时, k 值也有相应的变化。显然,根据完整反应方程式的含义可知:

$$k_A:k_B:k_D:k_G=a:b:p:q$$

(4) 一定反应,在一定条件下, k 值为一常数,与反应物的浓度无关。

由反应速度方程式可以看出,各反应物浓度幂次是不同的,它反映了各浓度项对反应速度给予影响大小的级别,称为反应级数。在上面的式子中,我们说,这个反应对于反应物A是 a 级的,对于反应物B是 b 级的,整个反应的反应级数为 $(a+b)$ 。某反应物的级别愈高,它的浓度变化对反应速度的影响愈大。如果某一反应物的浓度对于反应速度没有影响,就不会出现在反应速度方程式内,那我们就说,这种物质对这个反应的级数是零级的。还应指出,反应级数并非都是整数,有时也可以是分数。这些都是由于反应的复杂性造成的。反应历程、反应级数以及反应速度常数基本上都是根据实验确定的。

5. 温度对反应速度的影响——Arrhenius 方程

对一般反应来说,在反应物浓度相同的条件下,温度每升高 10°C ,反应速度大约增加 $2\sim 4$ 倍,相应的速度常数也按同样的倍数增加。

Arrhenius 提出温度与反应速度常数之间的定量关系

式:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

或
$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

式中 A 是给定反应的特征常数, 与反应物分子的碰撞频率、碰撞方位有关, 叫做频率因子; $e^{-E_a/RT}$, 前已述及, 是反应物中活化分子的分子分数。对于给定反应, A 和 E_a 可以看作是定值。由(1)式可知, 由于 T 变大, $e^{-E_a/RT}$ 当然变大, k 值随之变大, 反应速度也就增大。又因为 k 值和 T 是指数关系, 所以温度对于反应速度有较大的影响; 而且, 对于 E_a 较大的反应, T 变化对 k 值的影响就较显著。但应注意, 对于有些反应, 升高温度也可能会使反应速度减慢, 因为频率因子并非完全与温度无关。

由(2)式可知, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 得一直线, 其斜率为 $-E_a/R$, 截距为 $\ln A$ 。如果测得两个温度下的 k 值, 也就可求得 E_a 。

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

6. 催化剂对反应速度的影响

催化剂能加快反应速度, 是因为它能改变化学反应机理(历程), 降低反应的活化能从而增加了活化分子的分子分数。添加催化剂前后反应速度常数变化的情况, 可用 Arrhenius 公式求得

加催化剂前: $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$