



中国科学院指定考研参考书

第二版

无机化学

—— 要点·例题·习题 ——
张祖德 刘双怀 郑化桂 编

中国科学技术大学出版社

中科院系统考研参考书

无机化学

——要点·例题·习题

(第二版)

张祖德 刘双怀 郑化桂 编

中国科学技术大学出版社

2002·合肥

内 容 提 要

《无机化学——要点、例题、习题》共分十四章,其中第一至第七章为无机化学的基本原理及理论,包括物质的三态、化学热力学、化学平衡和溶液中的平衡、化学反应速率、氧化-还原和电化学、原子结构、化学键与分子、晶体结构等。第八章至第十四章包括主族元素、副族元素、配位化合物、镧系和锕系元素、核化学等。本书从无机化学课程和中科院系统研究生入学考试的基本要求出发,收集了大量例题、习题以及研究生入学考试全真试题,不但可供考生复习备考使用,同时也可作为高等院校理、工科学生及教师的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学:要点、例题、习题/张祖德等编著. —2版. 合肥:中国科学技术大学出版社,2001.6

ISBN 7-312-01273-6

I. 无… II. 张… III. 无机化学—研究生—入学考试—教学参考资料
IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 14941 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本: 850×1168/32 印张: 13.75 字数: 357 千

1998 年 4 月第 1 版 2001 年 6 月第 2 版 2002 年 7 月第 3 次印刷

印数: 12001—18000 册

ISBN 7-312-01273-6/O·241 定价: 17.00 元

编者的话

无机化学在一些新兴领域已有了蓬勃的发展,与之相应的新版无机化学教科书,其内容深度及广度都有所加强。因此近年来各校的研究生入学试题,无论在难度还是广度方面都有了相应的增加。为了帮助考生较快地复习和掌握相关内容,我们在总结多年来教学工作经验的基础上,并参考兄弟院校的多种相关教材,编写了这本《无机化学——要点、例题、习题》学习指导书。

全书共分为十四章,各章内容自成一体。在每章开头,首先简要地介绍了本章的要点以及复习中应注意的重点和难点。部分章节还简要介绍了无机化学在该领域的新进展,以利于开拓思路,加强复习效果。要点之后,我们有意选取了一些我校及中科院系统多年来的研究生入学考试试题作为例题进行分析,供考生解题时参考。每章的末尾,按照研究生入学考试的试题类型,选取了若干习题。这些习题内容新颖、类型多样,注重考查学生对基本概念及基本理论的掌握情况。各章习题附有参考答案,以便让学生检验复习效果。对于问答题,仅给出答案要点。这种安排,既便于复习,又便于考生自测练习,以期达到较好的效果。

本书主要作为中科院系统考研参考书,同时也可供高等院校学习无机化学或普通化学的一年级学生使用;还可供从事无机化学或普通化学教学工作的教师参考;

对参加美国研究生资格考试——化学专项考试(GRE—Chemistry)的考生来说,也值得一读。

参加本书编写工作的有张祖德(第四、十、十二、十三、十四章),刘双怀(第三、六、八、十一章),郑化桂(第一、二、五、七、九章)等同志。

限于编者的水平,缺点和错误在所难免,恳请同行和读者批评指正。

编者

1997年10月于中国科技大学

再版说明

根据3年来广大硕士研究生考生和中国科学技术大学一年级本科生在使用该书过程中提出的问题和建议,我们对第一版进行了全面的修订,增加了近年来中国科学院—中国科学技术大学招收硕士学位研究生无机化学试卷及参考答案,以期对读者有更多的帮助。

本书虽经修订,但仍难免存在错误,不当之处希望读者批评指正。

编者

2001年6月于中国科技大学

目 次

第一章 气体、液体和溶液的一般性质	(1)
习题参考答案	(12)
第二章 化学热力学	(14)
习题参考答案	(41)
第三章 化学平衡原理和溶液中的平衡	(43)
习题参考答案	(84)
第四章 氧化还原反应与电化学	(90)
习题参考答案	(114)
第五章 化学动力学	(116)
习题参考答案	(130)
第六章 原子结构	(132)
习题参考答案	(159)
第七章 化学键与分子、晶体结构	(161)
习题参考答案	(211)
第八章 主族元素(I)	(217)
习题参考答案	(235)
第九章 主族元素(II)	(243)
习题参考答案	(274)
第十章 配位化合物	(280)
习题参考答案	(308)
第十一章 铜、锌副族	(311)
习题参考答案	(324)
第十二章 过渡元素(I)	(332)
习题参考答案	(356)

第十三章 过渡元素(Ⅰ).....	(358)
习题参考答案.....	(380)
第十四章 镧系、锕系元素及核化学	(384)
习题参考答案.....	(398)

附录一:中国科学院—中国科学技术大学 1999 年招收硕士学位 研究生入学考试无机化学试卷及参考答案	(400)
附录二:中国科学院—中国科学技术大学 2000 年招收硕士学位 研究生入学考试无机化学试卷及参考答案	(409)
附录三:中国科学院—中国科学技术大学 2001 年招收硕士学位 研究生入学考试无机化学试卷及参考答案	(417)
附录四:中国科学院—中国科学技术大学 2002 年招收硕士学位 研究生入学考试无机化学试卷及参考答案	(426)

第一章 气体、液体和溶液的一般性质

1.1 气体的性质

1. 理想气体状态方程

不考虑气体分子之间的作用力,忽略分子本身的大小,就把实际气体理想化。凡符合以上两个理想化条件的气体称为理想气体。所谓理想气体状态方程是指一定量气体(n mol)的压力 p 、体积 V 和温度 T 之间的关系方程。我们在应用理想气体状态方程时,应注意以下几个问题:

(1) 气体常数 R 的单位和数值;

(2) 当物质处于相平衡时,其气态物质不适用理想气体状态方程;

(3) 实际气体,特别是非极性分子或极性较小的分子,在压力不太高、温度不太低的情况下,较好地服从理想气体状态方程。

利用理想气体状态方程可以测定气体物质的分子量

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

(式中 m 、 M 分别为物质的质量和摩尔质量)

即
$$p = \frac{m}{VM}RT$$

由 $d = \frac{m}{V}$ 代入上式,得

$$p = \frac{d}{M}RT$$

即
$$\frac{d}{p} = \frac{M}{RT}$$

该式表明：在一定温度下，以 $\frac{d}{p}$ 为纵坐标，以 P 为横坐标作图，再

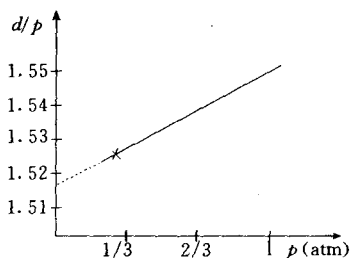


图 1.1 CH_3F 的 $d/p \sim p$ 图

外推到 $p=0$ 时，从图上读出此时的 d/p 值。因 $p \rightarrow 0$ 时实际气体已十分接近理想气体，所以用从图上所得的 $(d/p)_{p=0}$ 值代入理想气体状态方程式可求得精确分子量。这就是“极限密度法”测定气体分子量的原理。图 1.1 是 273 K 时 CH_3F 蒸气的 $d/p \sim p$

图，由此求得 CH_3F 分子量为 34.02，它和按原子量算出的分子量值十分接近。

2. 分压和分压定律

对混合气体体系而言，组分气体的分压是一个重要的概念。

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i + \dots$$

p_i 是第 i 组分气体的分压，它表示组分气体单独占据原混合气体同样体积时的压力。

$$p_i = p_{\text{总}} \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} x_i \quad (x_i \text{ 是指组分气体的摩尔分数})$$

实际工作中也常碰到分体积概念

$$V_{\text{总}} = V_1 + V_2 + \dots + V_i + \dots$$

V_i 是 i 组分气体的分体积，即组分 i 气体具有混合气体总压时的体积。

$$\therefore \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = x_i$$

必须注意在使用理想气体状态方程时， p 表示分压，则 V 是混合体系的体积； p 表示总压，则 V 是组分气体的分体积。切不可将分压 p_i 和分体积 V_i 同时代到同一个理想气体状态方程中。

3. 实际气体

实际气体分子间存在有作用力,分子本身也占有一定的体积,只有当低压、高温时,才接近理想气体。若要较精确讨论实际气体状态,必须对理想气体状态方程进行修正,比较有名的公式是范德华方程式,它的具体形式为

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

n 表示摩尔数;

a 、 b 叫做范德华常数。

4. 气体的液化和临界状态

弄清楚气体在液化过程中,等温曲线(以 CO_2 为例)的意义,理解临界状态的意义。

5. 气体分子运动论和扩散定律

了解气体物质性质的统计意义和扩散定律的应用。

1.2 液 体

液体的蒸气压是指气液两相平衡时蒸气的分压,它仅是温度的函数,表达这种关系的一个重要方程,称之为克劳修斯—克拉贝龙方程。即

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

p_1 为 T_1 温度下的蒸气压; p_2 为 T_2 温度下的蒸气压。

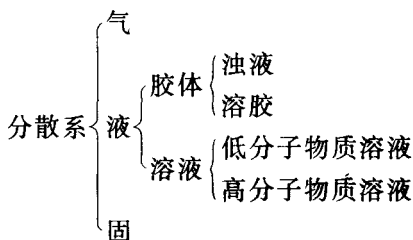
该方程可以估算不同温度下的蒸气压,反过来也可以由不同温度下的蒸气压估算某液体物质的蒸发热。之所以是估算,是因为 $\Delta H_{\text{蒸发}}$ 随温度变化而稍有变化,因此只有当 T_1 与 T_2 的温度间隔

不太大的时候,这种估算才是有意义的。

蒸发热的大小,沸点和凝固点的高低,反映分子之间作用力的大小。

1.3 溶 液

1. 分散系的基本概念



区分分散系的类型,原则上以分散质的粒径大小来分。

2. 溶液性质

(1)溶解度原理,相似相溶。

(2)稀溶液依数性是说溶液的性质与溶质的粒子数有关,与溶质本性无关。依数性是指凝固点下降、沸点升高和渗透压性质。前两者与溶液蒸气压下降有关,后者同蒸气压无特殊关系。依数性在人们生产活动、科研活动以及生命过程中意义都很大。在化学上常用此性质来测量某物质的分子量。

在利用依数性时,要注意电解质与非电解质的区别以及浓度的影响。

例 题

【例 1】对 1 mol 气体,当 $p=0.5 \text{ atm}$, $V=0.5 \text{ dm}^3$, $T=298$

K, R 若采用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 单位制, 其数值应选择()。

- (A) 8.31 (B) 8.31×10^{-3}
(C) 8.39×10^{-2} (D) 8.39×10^{-4}

解答 (C)

【例 2】理论上认为实现气体变成液体可采用()。

- (A) 单纯降温 (B) 单纯压缩
(C) 单纯加压 (D) 三者都不行

解答 (A)

【例 3】解释潜水病产生的原因可根据()。

- (A) 亨利定律 (B) 道尔顿分压定律
(C) 格拉罕姆气体扩散定律 (D) 阿佛加德罗定律

解答 (A)

【例 4】 27°C 、1 大气压下, N_2O_4 对 H_2 的相对密度为 38.34, 则 N_2O_4 的分解率为()。

- (A) 20% (B) 30% (C) 40% (D) 50%

解答 (A)

说明: 本题虽说是 N_2O_4 , 实则为 N_2O_4 与 NO_2 的混合体系, 它们之间存在平衡 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 。设 N_2O_4 的分解率为 α , 利用平衡方程式可得到

$$\bar{M} = M_{\text{N}_2\text{O}_4} \frac{1-\alpha}{1+\alpha} + M_{\text{NO}_2} \frac{2\alpha}{1+\alpha} = \frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{1+\alpha}$$

可解得 α 。式中 \bar{M} 表示混合气体平均分子量。

【例 5】在下列各空格中填入适当的内容(用字母表示):

- (A) 浊液 (B) 溶胶
(C) 低分子物质溶液 (D) 高分子物质溶液

其中最不稳定的是____, 具有丁铎尔效应的是____, 可发生电沉积的是____, 可发生电泳现象的是____, 属多相体系的是____。

解答 (A), (B)、(D), (B)、(D), (B), (A)、(B)

【例 6】 25°C 时, 0.100 mol 液态苯在一个可通过提高活塞而

改变体积的容器中蒸发(蒸气压为 12.3 kPa),试求:

(1) 体积增加至何值时液体恰巧消失?

(2) 体积为 12.0 dm³ 和 30.0 dm³ 时苯蒸气压分别是多少?

(3) 1 大气压、4 dm³ 空气缓慢地鼓泡通过足量的苯中,苯将损失多少克?

解答 (1) 由于苯液体恰好都变成气体,所以可运用理想气体状态方程。

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.100 \times 8.31 \times 298}{12.3} = 20.1 \text{ dm}^3$$

(2) 当体积为 12.0 dm³ 时,由于苯处于气液共存状态,所以苯的蒸气压即为其饱和蒸气压 12.3 kPa,当体积为 30.0 dm³ 时,苯只存在气态,所以在 T 不变时, $p_1 V_1 = p_2 V_2$, 由(1)时 $p_1 = 12.3$ kPa, $V_1 = 20.1 \text{ dm}^3$

$$\therefore p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{12.3 \times 20.1}{30.0} = 8.24 \text{ kPa}$$

(3) 空气通过苯液体后, $p_{\text{总}} = p_{\text{空气}} + p_{\text{苯}}$

$$\therefore p_{\text{空气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{苯}} = 101.3 - 12.3 = 89 \text{ kPa}$$

这时 4 dm³ 空气体积变为 $V = \frac{101.3 \times 4}{89} = 4.55 \text{ dm}^3$ 。该体积为 1 大气压下混合气体体积,也是苯蒸气的体积。

由 $pV = nRT = \frac{m}{M}RT$ 得

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{12.3 \times 4.55 \times 78}{8.31 \times 298} = 1.76 \text{ (g)}$$

【例 7】 在恒压下,让一定量干燥的空气先缓慢地通过含有 5% 某非挥发性物质的苯溶液,然后再缓慢通过纯苯液体。停止通气后,测得第 1 瓶的苯溶液失重 1.24 g,第二瓶的纯苯失重 0.04 g,试计算该溶质的分子量(假设气体、溶液均为理想状态,气液保持相平衡)。

解答 由于空气通过纯苯时失重很小,且两次失重悬殊,故忽

略空气通过纯苯前后的体积变化。设被饱和的混合气体体积为 V ，空气通过第 1 个瓶子后

$$p_1 V = \frac{m_1}{M} RT \quad (1)$$

其中
$$p_1 = p^\circ x_{\text{剂}} \quad (2)$$

由于纯苯液体上的蒸气压就是纯溶剂在此温度下的饱和蒸气压 p° ，所以通过第 1 个瓶子的混合气体再通过第 2 个瓶子后，有

$$p^\circ V = \frac{m_2}{M} RT \quad (3)$$

其中 m_2 一定是两次失重之和。

由(1)、(2)、(3)式得

$$x_{\text{剂}} = \frac{p_1}{p^\circ} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{1.24}{1.24 + 0.04} = 0.9688$$

$$\therefore x_{\text{质}} = 1 - x_{\text{剂}} = 1 - 0.9688 = 0.0312$$

若失重的 1.24 g 苯在溶液中应能溶解的溶质为

$$1.24 \times \frac{5}{95} = 0.06526 \text{ (g)}$$

$$\therefore x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} = \frac{m_{\text{质}}/M_{\text{质}}}{m_{\text{质}}/M_{\text{质}} + m_{\text{苯}}/M_{\text{苯}}} = 0.0312$$

即
$$\frac{0.06526/M_{\text{质}}}{1.24/78} = \frac{0.0312}{0.9688}$$

解得
$$M = 127.5 \text{ (g/mol)}$$

所以此溶质的分子量为 127.5。

习 题

一、选择题

1. 实际气体在下述哪种情况下接近理想气体()。

(A) 低温和高压

(B) 高温和低压

- (C) 低温和低压 (D) 高温和高压
2. 在一个大气压下, 如有 0.003 mol 气体溶解在 900 g 水中, 则在三个大气压时将有 0.009 mol 溶于 900 g 水中。解释这现象可运用()。
- (A) 道尔顿分压定律 (B) 格拉罕姆定律
(C) 拉乌尔定律 (D) 亨利定律
3. $5.8\% \text{ NaCl}$ 溶液产生的渗透压接近于()。
- (A) 5.8% 蔗糖溶液
(B) 5.8% 葡萄糖溶液
(C) $2.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蔗糖溶液
(D) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖溶液
4. 将 0.450 g 某物质溶于 30.0 g 水中, 使冰点降低了 $0.150 \text{ }^\circ\text{C}$, 这种化合物的分子量是()。
- (A) 100 (B) 83.2 (C) 186 (D) 204
5. 根据马克斯韦耳-玻尔兹曼气体分布定律或分子运动的基本方程可得到气体分子平均动能是()。
- (A) $\frac{1}{2} kT \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $\frac{3}{2} RT \cdot \text{mol}^{-1}$
(C) $\frac{5}{2} kT \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $1RT \cdot \text{mol}^{-1}$
6. $101 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水沸腾时的压力是()。
- (A) 1 atm (B) 略低于 1 atm
(C) 略高于 1 atm (D) 大大低于 1 atm
7. 用半透膜可分离胶体溶液中的杂质离子, 这种分离的方法叫做()。
- (A) 电泳 (B) 渗析 (C) 过滤 (D) 电解
8. 在同温同压下, 同体积 N_2 和 H_2 进行比较, 下述说法中正确的是()。
- (A) N_2 的均方根速率比 H_2 的低
(B) H_2 分子的数目多于 N_2

- (C) N_2 分子平均动能大于 H_2 分子的平均动能
 (D) N_2 分子均方根速率大于 H_2 分子的均方根速率
9. 下列各物质在水中溶解度较大的应为()。
 (A) 蒽(熔点 m. p. 218 °C) (B) 联二苯(m. p. 69 °C)
 (C) 萘(m. p. 80 °C) (D) 菲(m. p. 100 °C)
10. 水的凝固点常数为 1.86, 0.100 mol · dm⁻³ HAc 水溶液的凝固点为 -0.188 °C, 则 HAc 电离度是()。
 (A) 2.5% (B) 1% (C) 10% (D) 99%

二、填空题

1. 测定易挥发物质的分子量应采用_____法;测定一些高分子物质的分子量应采用_____法。
2. 当混合气体为一定量时,试回答下列问题:
 (1)恒压下,温度变化时各组分的体积百分数是否变化? _____
 (2)恒温下,压力变化时各组分的分压是否变化? _____
 (3)恒温下,体积变化时各组分的摩尔分数是否变化? _____
3. 将 45 cm³ 一氧化碳、甲烷和乙炔的混合气体与 100 cm³ 氧气混合,使之充分燃烧,脱水并冷却至燃烧前温度后测得气体的体积为 80 cm³,以 NaOH 溶液完全吸收二氧化碳气后,体积缩小为 15 cm³,混合气体中:
 一氧化碳体积分数为_____,
 甲烷体积分数是_____,
 乙炔的体积分数是_____。
4. 在 250 °C 时,一个 1.00 dm³ 的烧瓶中 4.700 g PCl₅ 完全气化后压力为 101.3 kPa。PCl₅ 此时按下式分解



- 则: PCl₅ 分压为_____,
 PCl₃ 分压为_____,
 Cl₂ 分压为_____。

5. 在恒容容器中,将温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力为 56 kPa 的水蒸气样品冷却。
 - (1)在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (蒸气压= 58 kPa)水蒸气压力是_____。
 - (2)在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (蒸气压= 31 kPa)水蒸气压力是_____。
6. 当温度由 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,某液体的蒸气压增加一倍,它的蒸发热为_____。
7. 二氧化硫的临界点为 $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 78 atm 。液态二氧化硫在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时蒸气压 3.8 atm 。判断下列说法哪个正确。
 - (1) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 1 atm 下,二氧化硫是气体。_____
 - (2)在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,二氧化硫贮罐的压力为 5 atm 。_____
 - (3)气态二氧化硫冷却至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 80 atm 时将凝聚。_____
 - (4)二氧化硫的沸点在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 157\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。_____
8. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 200 kPa 下,甲烷在苯里的溶解度为 $4.7\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,问 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 300 kPa 下它的溶解度是_____。
9. 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 atm 下,水能溶解纯 N_2 为 $23.54\text{ cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ 。溶解纯 O_2 在 $48.89\text{ cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ 。空气中含 N_2 79%和 O_2 21%(体积百分数)问溶解空气时,水中空气的 N_2 和 O_2 的体积百分数为_____。

三、问题与计算

1. 一敞口烧瓶在 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所盛的气体须加热到什么温度,才能使 $\frac{1}{3}$ 该气体逸出烧瓶?
2. 在 1 atm 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,混合 300 cm^3 氢气和 100 cm^3 氧气,然后使之爆炸。爆炸后若使压力和温度维持不变则混合气体的体积为若干?若压力不变,问 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的体积为若干?($27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时水的饱和蒸气压为 3.564 kPa)
3. 三氯甲烷在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时蒸气压为 49.32 kPa ,在此温度和 98.64 kPa 压力下,有 4.00 dm^3 空气缓缓通过三氯甲烷(即每个气泡