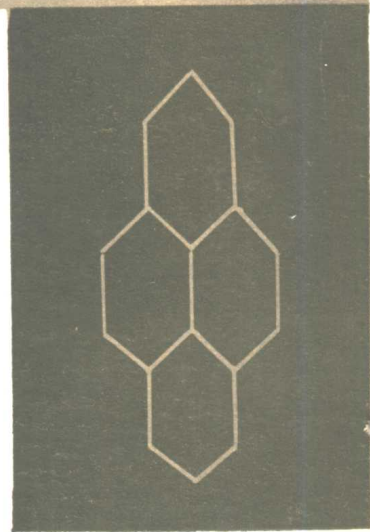
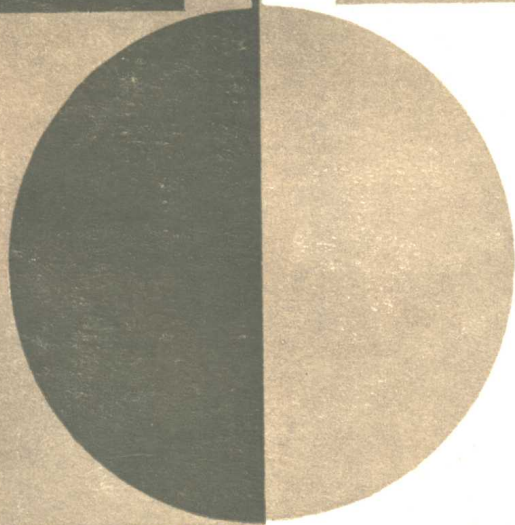
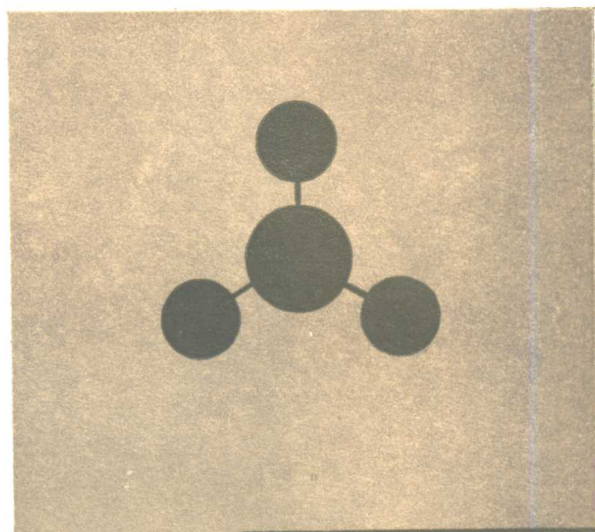
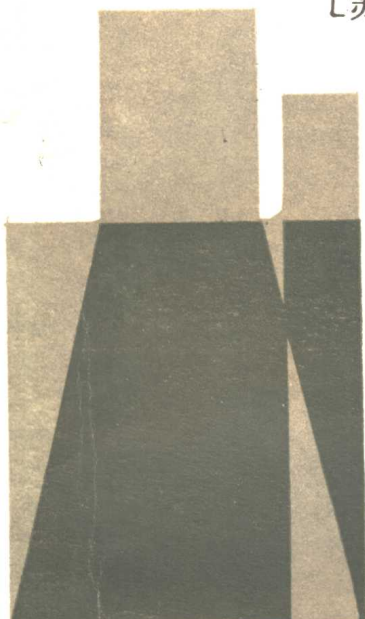
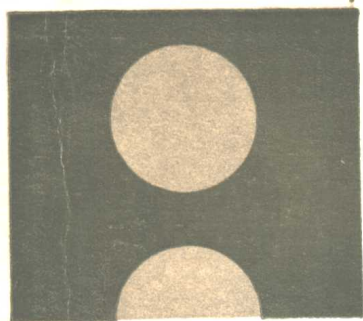


WUJI HUAXUE XITI HE SHIYAN

无机化学 习题和实验

[苏]N.阿赫麦托夫等著 郭桃先 张玉蓉译
杨燕生 张晋丰校 高等教育出版社



无机化学习题和实验

[苏] N.阿赫麦托夫等著

郭桃先 张玉蓉 译

杨燕生 张晋丰 校

高等教育出版社

本书与传统教材不同,是把理论习题和实验习题结合在一起介绍。书中的实验有独立的研究系统,全书内容包括:研究对象的定义,习题的理论证明和它的实验验证。

学生将应用量子力学和物质结构理论,以及热力学和化学过程分子运动规律等理论去解决所提出的习题。

本书分两部分。第一部分介绍物质的结构,化学键,化合价,分子的空间结构,反应类型和化学过程的一般规律。第二部分是按照周期律系统详细叙述各族元素。

本书可供综合性大学和专科学院化学系学生使用,也可供电大、职工大学化学专业学生参考。

Н.С.АХМЕТОВ, М.К.АЗИЗОВА, Л.И.БАДЫГИНА
ЛАБОРАТОРНЫЕ И СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА» МОСКВА

N. AKHMETOV, M. AZIZOVA and L. BADYGINA
Problems and Laboratory Experiments in
Inorganic Chemistry

Translated from the Russian by Aleksander

Rostarkin First Published 1982

Revised from the 1979 Russian edition

无机化学习题和实验

[苏] N. 阿赫麦托夫 等著

郭桃先 张玉蓉 译

杨燕生 张晋丰 校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 10.25 字数 265 000

1988 年 11 月第 1 版 1988 年 11 月第 1 次印刷

印数 00,001— 2 950

ISBN 7-04-001630-3/O·678 定价 3.90 元

英译本前言

近几十年来，在普通化学和无机化学的内容和教学法两个方面，都有了根本性的变化。从本质上讲，一个全新的课程制订出来，它的内容要求用现代量子力学的概念、热力学和物质结构的观点来讨论。

在普通化学和无机化学的实习课中必然也会遇到同样的要求。我们认为，通过做些能够阐明理论和激励学生进行独立思考并能教导他们如何将理论应用于实践的练习和实验，就可以达到这一要求。学生必须懂得如何合理地使用化学药品并能够完成各个实验。每个实验都应当被看作是一个独立的研究课题（就一年级学生的水平而言），有它自己的研究目标、理论基础以及预期达到结果的实验证明。各个实验应该将学生从认识物质的表面引导到运用物质结构和热力学知识去理解这些物质的性质，并进一步用确定的实验来完成。

在我们看来，这本实验手册将使教学过程与解答化学研究中的实际问题更为紧密联系。

这本册子是在Kazan化工学院教授普通化学和无机化学经验的总结。书中第一部分论述了无机化学的一般理论，第二部分则涉及到无机化学本身。论述问题的方式是，要求能够使所讨论的每一族的所有元素的特征都显示出来，而且从某一个元素性质实验的分析中所得到的知识，能够扩展到研究该族内的其它元素中去。书中各种材料的安排都是为了有利于学生的学习。

在书的最后，列出了各章难题的答案，还列有参考书目，以指导学生进行独立阅读。书后的附录对学生的学习和解答书中的习题也会给予很大的帮助。各种表格中的数据都是来自公开发表的文献。

目 录

英译本前言

第一部分 无机化学导论

I. 物 质 结 构

第一章	门捷列夫周期系 原子结构	1
第二章	化学键 分子结构	4
2.1	化学键	4
2.2	化合价 氧化态	8
2.3	分子的空间结构	8
第三章	聚集态	10
3.1	气态	10
3.2	液态	13
3.3	晶态	13

II. 化学反应的一般模式和类型

第四章	在化学变化和相变中能量的变化	17
第五章	焓和熵以及过程的方向	22
第六章	化学平衡	24
6.1	一般概念	24
6.2	电解质溶液的均相平衡	25
6.3	在电解质溶液中的非均相平衡	30
第七章	元素氧化态保持不变的反应	32
7.1	置换反应	32
7.2	水解	33
第八章	元素氧化态变化的反应	39
8.1	氧化还原反应方程式的配平	39

8.2 氧化还原反应的方向	40
---------------------	----

第二部分 元素化学

I. 门捷列夫周期系中的 s 元素和 p 元素

第一章 第 VII 族的 p 元素	45
1.1 原子和单质	45
1.2 卤素氧化态为 -1 的化合物	48
1.3 卤素为正氧化态的化合物	50
第二章 第 VI 族的 p 元素	54
2.1 氧	54
2.2 硫	58
2.3 硒族元素	64
第三章 第 V 族的 p 元素	66
3.1 氮	66
3.2 磷	76
3.3 砷族元素	79
第四章 第 IV 族的 p 元素	84
4.1 碳	84
4.2 硅	88
4.3 锗族元素	94
第五章 第 III 族的 p 元素	100
5.1 硼	100
5.2 铝	105
5.3 镓族元素	109
第六章 第 II 族的 s 元素	113
6.1 元素和单质	113
6.2 第 II 族 s 元素的化合物	115
第七章 第 I 族的 s 元素	118
7.1 元素和单质	118

7.2 第 I 族 s 元素的化合物	120
--------------------------	-----

II. 门捷列夫周期系中的 *d* 元素

第八章 <i>d</i> 元素通性	124
-------------------------	-----

8.1 导论	124
--------------	-----

8.2 配合物	124
---------------	-----

8.3 从价键(VB)理论的观点阐述配合物	125
-----------------------------	-----

8.4 从晶体场(CF)理论的观点阐述配合物	128
------------------------------	-----

8.5 从分子轨道(MO)理论的观点阐述配合物	130
-------------------------------	-----

8.6 溶液中含有配合物的化学平衡	131
-------------------------	-----

第九章 第 IV 族的 <i>d</i> 元素	132
-------------------------------	-----

9.1 元素和单质	132
-----------------	-----

9.2 Ti(IV), Zr(IV)和Hf(IV)的化合物	133
-------------------------------------	-----

9.3 Ti(III)的化合物	137
-----------------------	-----

第十章 第 V 族的 <i>d</i> 元素	140
------------------------------	-----

10.1 元素和单质	140
------------------	-----

10.2 钒(II)的化合物	140
----------------------	-----

10.3 钒(III)的化合物	142
-----------------------	-----

10.4 钒(IV)的化合物	143
----------------------	-----

10.5 V(V), Nb(V)和Ta(V)的化合物	144
----------------------------------	-----

10.6 Nb和Ta的簇化合物	146
-----------------------	-----

第十一章 第 VI 族的 <i>d</i> 元素	148
--------------------------------	-----

11.1 元素和单质	148
------------------	-----

11.2 Cr(II), Mo(II)和W(II)的化合物	149
-------------------------------------	-----

11.3 Cr(III), Mo(III)和W(III)的化合物	150
--	-----

11.4 Cr(VI), Mo(VI)和W(VI)的化合物	154
-------------------------------------	-----

11.5 Cr(0), Mo(0)和W(0)的化合物	158
----------------------------------	-----

第十二章 第 VII 族的 <i>d</i> 元素	159
---------------------------------	-----

12.1 元素和单质	159
------------------	-----

12.2 Mn(II)的化合物	160
-----------------------	-----

12.3	Mn(IV), Tc(IV)和Re(IV)的化合物	162
12.4	Mn(VI), Tc(VI)和Re(VI)的化合物	162
12.5	Mn(VII), Tc(VII)和Re(VII)的化合物	163
12.6	簇化合物	166
第十三章	第VIII族的d元素 铁族	168
13.1	元素和单质	168
13.2	Fe(0), Ru(0)和Os(0)的化合物	170
13.3	Fe(II)的化合物	171
13.4	Fe(III)的化合物	173
13.5	Fe(VI), Ru(VI)和Os(VI)的化合物	175
13.6	Ru(VIII)和Os(VIII)的化合物	175
第十四章	第VIII族的d元素 钴族	177
14.1	元素和单质	177
14.2	Co(0), Rh(0)和Ir(0)的化合物	177
14.3	Co(II)的化合物	178
14.4	Co(III), Rh(III)和Ir(III)的化合物	181
14.5	Ir(IV)的化合物	183
14.6	Rh(VI)和Ir(VI)的化合物	183
第十五章	第VIII族的d元素 镍族	184
15.1	元素和单质	184
15.2	Ni(0), Pd(0)和Pt(0)的化合物	184
15.3	Ni(II), Pd(II)和Pt(II)的化合物	185
15.4	Pd(IV)和Pt(IV)的化合物	188
第十六章	第I族d的元素	190
16.1	元素和单质	190
16.2	Cu(II)的化合物	192
16.3	Cu(I), Ag(I)和Au(I)的化合物	193
16.4	Au(III)的化合物	196
第十七章	第II族的d元素	197

17.1	元素和单质·····	197
17.2	Zn(II), Cd(II)和Hg(II)的化合物·····	198
17.3	Hg(I)的化合物·····	201

答 案 和 解

第一部分 无机化学导论

I. 物 质 结 构

第一章	门捷列夫周期系 原子结构·····	203
第二章	化学键 分子结构·····	204
第三章	聚集态·····	211

II. 化学反应的一般模式和类型

第四章	在化学变化和相变中能量的变化·····	213
第五章	焓和熵以及过程的方向·····	218
第六章	化学平衡·····	214
第七章	元素氧化态保持不变的反应·····	215
第八章	元素氧化态变化的反应·····	218

第二部分 元 素 化 学

I. 门捷列夫周期系中的 s 元素和 p 元素

第一章	第VII族的 p 元素·····	223
第二章	第VI族的 p 元素·····	225
第三章	第V族的 p 元素·····	227
第四章	第IV族的 p 元素·····	231
第五章	第III族的 p 元素·····	232
第六章	第II族的 s 元素·····	233

第七章 第I族的s元素	233
-------------------	-----

II. 门捷列夫周期系中的d元素

第八章 d元素的通论	235
第九章 第IV族的d元素	236
第十章 第V族的d元素	238
第十一章 第VI族的d元素	238
第十二章 第VII族的d元素	240
第十三章 第VIII族的d元素	240
第十四章 第VIII族的d元素	242
第十五章 第VIII族的d元素	243
第十六章 第I族的d元素	244
第十七章 第II族的d元素	244

附 录

附录1. 国际单位制	245
附录2. 基本物理常数	246
附录3. 国际单位制的词冠	247
附录4. 原子的轨道半径	247
附录5. 原子半径	249
附录6. 离子半径	250
附录7. 原子的电离势	252
附录8. 原子的电子亲和能	255
附录9. 分子的电离能和电子亲和能	256
附录10. 双原子分子和离子的离解能和核间距离	257
附录11. 中心原子A的价 σ 电子对排列和分子(配合物) AB _n 的空间构型	258
附录12. 在八面体配合物中电子分裂能和配对能	259
附录13. 颜色的理论	261

附录14. 可见光谱的波长和颜色	262
附录15. 一些物质的热力学常数	262
附录16. 在 25°C时, 离子在无限稀释溶液中的水化热	293
附录17. 单质相变的热力学参数	294
附录18. 晶格能	296
附录19. 配离子的总稳定常数	297
附录20. 酸的电离常数	298
附录21. 微溶性物质的溶度积	300
附录22. 一些体系在水溶液中的标准电极电势	304
附录23. 在与水平衡下饱和水蒸气压力	313
附录24. 所需浓度溶液的配制	313
附录25. 常见无机酸和碱水溶液在 20°C 的密度	316

第一部分 无机化学导论

I. 物质结构

第一章 门捷列夫周期系 原子结构

1. 阐述量子力学的要点。
 2. 计算在波长 $\lambda = 300\text{nm}$ 时, 辐射量子的能量 ΔE , 以 J, eV, J/mol^① 表示。
 3. 计算电子, 中子或质量为 1g 的粒子在 de Broglie 波长为 0.1nm 时的速度。
 4. 计算在氢原子中前五个能级的电子的能量并表示出它们的相对位置。
 5. 如果氢原子电子的能量分别为: -3.4eV , -13.6eV , -0.8eV , 那么它的轨道的主量子数是多少?
 6. 若在氢原子中始态和终态的主量子数分别为 $n=4$ 和 2 ; $n=2$ 和 1 ; $n=3$ 和 2 , 问电子从一个能态跳到另一能态所发射的光谱线是什么?
- 这些光谱线相当于电磁波谱什么波段?
7. 求出对应于氢原子辐射光谱线中红线 ($\lambda = 656\text{nm}$) 和蓝线 ($\lambda = 486\text{nm}$) 的电子跃迁能量。

实验1. 在分光仪上观察原子辐射光谱 将一支充满氢气 (或氩, 氛) 的放电管垂直地安装在架上, 并与感应线圈副线圈的末

①各种计算所需的数据均可在附录中查到(下同)。

端相连接。调试分光仪使它的狭缝离放电管很短距离并且与放电管的毛细管平行。将线圈接上直流电源并接通电流。观察氢（或氩，氦）的线状光谱。

透过分光仪观察煤气灯的颜色火焰。把一片用氯化钠溶液浸润过的石棉放入火焰中。解释火焰显出的黄色和在光谱中的亮黄色线条。

实验2. 观察原子吸收光谱 用分光仪观察炽热的电灯的辐射。在电灯与分光仪的狭缝之间，放置一盏煤气灯。把用氯化钠溶液浸润过的石棉片固定在铁架上，并将它移进煤气灯焰中。解释你观察到的结果。

实验3. 观察分子光谱 照实验1那样进行，并分析二氧化硫的光谱。比较原子、分子和固体（实验2）的光谱。这些光谱之间的主要差别是什么？

8. 在原子中与 γ 射线，X射线和可见光射线的相对应的能量改变是什么？

9. 阐述确定在某一电子层中电子数和轨道数的规则。

(a) K, L, M, N 层电子的最大容量各是多少？

(b) 以角量子数： $l=2, l=1, l=0$ 为特征的某一电子层的轨道数是多少？用什么符号表示这些轨道？

(c) 在能态： $2s; 4p; 3d; 5f$ ；可能有多少个电子？

10. 用下列概念：(1) 电子云，(2) 界面，(3) 径向波函数，(4) 几率密度径向分布，(5) 一个电子在原子中出现几率的径向分布，以图解法表示氢原子 $1s$ 态的电子。

11. 如习题10，表示氢原子 $2p$ 态电子特征。

12. 试用下列量子数： $n=3, l=0, m_l=0$ ； $n=3, l=1, m_l=0, \pm 1$ ； $n=3, l=2, m_l=0, \pm 1, \pm 2$ ，描述轨道形状和电子云。用什么符号表示这些轨道？

13. 根据哪些原则确定电子在原子的壳层中填充的顺序？写出 $\text{Ge}, \text{Br}, \text{Mn}, \text{Ti}$ 和 $\text{Ba}^{++}, \text{Fe}^{++}, \text{Ce}^{++}$ 离子的未激发原子的

电子构型。

14. 用图表示氢原子的 $3s$, $3p$ 和 $3d$ 态电子的 $4\pi r^2 \psi^2$ 随 r 变化的差异。解释这些曲线形状。

15. 绘制曲线表示第 2 和第 3 周期元素的原子轨道半径随原子序数的变化。解释这些曲线的形状。

16. 各种原子的第一电离能随元素原子序数的变化如何? 用图表示第 2 和第 3 周期元素的函数关系 $I_{1,0,0} = f(Z)$ 。解释这些曲线形状。

17. 比较氮和氧原子的电子亲合力。哪种原子的亲合力更强? 解释你的答案。

18. 绘制碱金属原子的第一电离能随原子序数变化的曲线图。解释曲线的形状。

19. 查出钾, 锰和锌原子的第一电离能和原子半径的数值。

(a) 在 K-Mn-Zn 系列中原子半径的变化如何? 解释你的答案(图 1)。

(b) 在这系列中第一电离能的变化如何?

(c) 为什么铯原子的第一电离能 (7.88 eV) 比锰原子的 (7.44 eV) 高?

20. 写出第 III 族元素原子处于基态的电子的构型。周期系中主族元素过渡到副族的划分是根据什么原理?

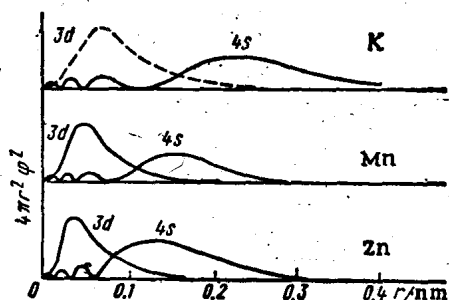


图1. 钾, 锰和锌原子中电子出现几率密度径向分布

第二章 化学键 分子结构

2.1 化 学 键

1. 阐述分子轨道理论的要点。

2. 图2所示是用Schrödinger方程通过核间距计算的分子氢离子 H_2^+ 的最低能级。

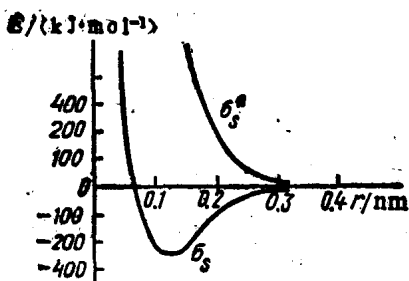


图2. 分子氢离子 H_2^+ 的最低能级与核间距的关系

(a)说明在基态上 H_2^+ 离子的能量曲线? 从图中如何求出分子离子 H_2^+ 的离解能(离解为 H^+ 和 H)和核间的平衡距离? H_2^+ 离子的离解能和核间的平衡距离各是多少? (参看附录10)

(b)用图解法表示在图2所示的 H_2^+ 离子能级的波函

数(沿联结原子核的轴)。

(c)画出分子 H_2^+ 离子界面图并命名这些轨道。

(d)用图表示 H_2^+ 离子沿着联结原子核轴的电子在成键和反键轨道上出现几率的变化。

(e)给出 H_2^+ 离子基态的电子构型。

(f)原子为什么会结合成分子?

3. 阐述LCAO-MO法的要点。如何用图表示在 H_2^+ 离子中由原子轨道组成分子轨道。这种图象的物理意义是什么?

4. 绘制氢分子的能量图, 并标出它的电子在轨道上的排布。

(a)解释氢分子和氢原子在基态的电离能之间的差别。

(b)给出氢分子的基态和离子(电离成 H_2^+)态(图3)的电子构型。

(c)应用图3解释离解能和核间平衡距离随氢分子离子化变化的特征。比较 H_2 和 H_2^+ 的离解能和核间距。

(d)解释 H_2 和 H_2^+ (图3)的能量曲线在能阱“底”部形状的差别。在那种情况下,键是比较强的?也就是说移动一个核离开另一个核到同样的距离需要更高的能量?

5.说明 $s-s$ 轨道, $p-p$ 轨道, $s-d$ 轨道, $p-d$ 轨道和 $d-d$ 轨道在组合时的重叠情况。

(a)简述下列情况:(1)正, 负, 0; (2) σ 重叠, π 重叠和 δ 重叠(根据对称性)。

(b)由原子轨道形成稳定的分子轨道的条件是什么?

6.用LCAO-MO法确定氟分子的轨道数和形状。绘出分子能级近似图并给出它的电子构型。

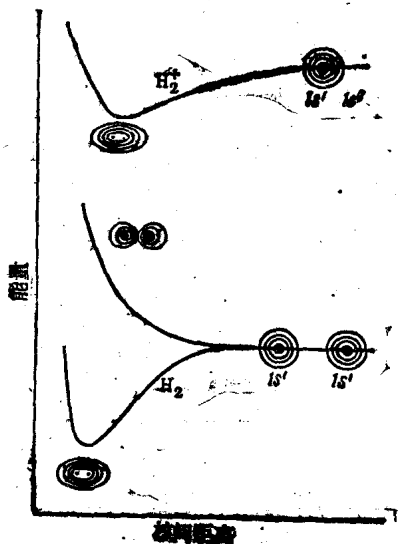


图3. H_2 和 H_2^+ 的势能随核间距的变化

(a)如果 $E_{1p} \gg E_{2s}$, 组成氟的分子轨道时, 应该是什么原子轨道组合(从能量观点看)?

(b)如果联结氟原子的轴是 z 轴, 是什么原子轨道组合成 σ 型和 π 型分子轨道?

7.试确定氮分子轨道数和形状。用图表示分子能级近似图并给出它的电子构型。

(a)在同核双原子分子的能量图上, 原子的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道的能量接近于分子轨道的相对位置会产生什么影响?

(b)在氮分子中的键级是多少?

8.绘出在 $B_2-C_2-N_2-O_2-F_2-Ne_2$ 系列中键级, 键的强度常

数 k , 键长和键能随价电子数变化的曲线。

	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
$k/\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \dots$	350	930	2240	1140	450

(a) 解释这些曲线。

(b) 这些分子中哪些是顺磁性的, 哪些是反磁性的?

9. 在(1)从N₂到N₂⁺和N₂⁻; (2)从O₂到O₂⁺和O₂⁻的转变中离解能和核间距的变化特征是什么?

10. 查出N₂和O₂分子以及N和O原子的电离能。在什么情况下, 分子的电离能高于(或低于)原子的电离能? 解释之。

11. 用LCAO-MO法确定氟化氢分子轨道数和形状。绘出分子的能级近似图并给出它的电子构型。氟和氢的轨道能量是:

	1s(H)	1s(F)	2s(F)	2p(F)
$E/\text{eV} \dots$	-13.6	~ -1000	-40	-17.4

(a) 在形成分子轨道时, 从能量观点来说, 氢和氟原子轨道采取什么样的组合是最合理的?

(b) 如果在HF分子中联结原子的轴是 z 轴, 氢和氟的原子轨道以什么组合方式导致成键、反键和非键轨道的形成? 绘出轨道重叠图。用什么符号来表明分子轨道?

(c) 氟化氢分子为什么具有强极性? ($\mu = 0.64 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $\delta_{\text{F}} = 0.4 -$).

12. 确定氢化铍BeH₂直线型分子轨道数和形状。绘出分子能级的近似图并给出它的电子构型。

(a) 在BeH₂分子中Be和H之间的核间距为什么是相等的?

(b) 在与具有有效正电荷的铍原子 ($\delta_{\text{Be}} = 1 +$) 和具有负电荷的氢原子 ($\delta_{\text{H}} = 0.5 -$) 配位的分子轨道中的价电子是如何分布的?

13. 图4为直线型分子CO₂的能级近似图。