

高校核心课程学习指导丛书
中国科学院指定考研参考书

第三版

张祖德 刘双怀 郑化桂 编

无机化学

WUJI HUAXUE

要点·例题·习题

YAODIAN LITI XITI

中国科学技术大学出版社

高校核心课程学习指导丛书

中国科学院指定考研参考书

第三版

张祖德 刘双怀 郑化桂 编

无机化学

要点·例题·习题

中国科学技术大学出版社

2005·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,刘双怀,郑化桂等编. —3版. 合肥:中国科学技术大学出版社,2005.4

(高校核心课程学习指导丛书)

中国科学院指定考研参考书

ISBN 7-312-01787-8

I. 无… II. ①张… ②刘… ③郑… III. 无机化学—高等学校—教学参考资料 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 033935 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)

合肥义兴印务有限责任公司印刷

全国新华书店经销

开本:850×1168/32 印张:14.125 字数:357千

1998年4月第1版 2005年4月第3版 2005年4月第4次印刷

印数:18001—24000册

定价:23.00元

第三版前言

本书第一版于1998年4月出版,2001年6月又出版了第二版,至今已发行1.8万册。对广大读者对本书的支持,作者表示深深地感谢。

本书的读者,首先是中国科学技术大学本科一年级学生,本书是他们的主要教学参考书,科大大一学生的高涨学习热情和刻苦钻研精神,为本书第三版的修订打下了扎实的基础;其次是参加中国科学院系统硕士研究生入学考试的广大考生,他们通过信函或 e-mail 提出了大量的宝贵建议,为本书第三版的修订提供了宝贵的信息和资料以及更明确的思路;还有一批优秀的中学生为参加全国和国际奥林匹克化学竞赛,认真阅读了该书,他们的意见,促使第三版对关键问题的阐述更加明确。

鉴于上述的丰富资源以及20世纪,特别是近20年中无机化学的飞速发展,作者花了近半年的时间,对该书作了较大幅度的修改和补充,特别加强了该书原有的特点——结构与性能关系的进一步阐述。补充了一些新的内容,调整了一些例题和习题,用2003年至2005年中国科学院硕士研究生入学试题(150分试卷)替代了1999年至2002年的试题(100分试卷)。

在长期的教学实践中,作者深感“教育者首先要受教育”的深刻含意。这本书受到广大读者的欢迎,正是我们实践这句话的体现。

虽然本书已发行到第三版,但由于我们的水平有限,书中一定还有缺点甚至错误,恳切希望广大读者,特别是担任无机化学课程的同行,给予批评指正,作为本书再版时的主要依据。作者相信:在广大读者的爱护下,本书一定会不断完善,更适合广大读者的需求。

张祖德

2005年4月于科大

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,参考国内外的多种相关教材,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。各章习题都附有参考答案,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	(13)
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	(44)
习题参考答案	(87)
第四章 氧化还原反应与电化学	(93)
习题参考答案	(117)
第五章 化学动力学	(120)
习题参考答案	(134)
第六章 原子结构	(136)
习题参考答案	(163)
第七章 化学键与分子、晶体结构	(165)
习题参考答案	(216)
第八章 主族元素(I)	(223)
习题参考答案	(241)
第九章 主族元素(II)	(249)
习题参考答案	(281)
第十章 配位化合物	(288)
习题参考答案	(316)
第十一章 铜、锌副族	(319)
习题参考答案	(332)
第十二章 过渡元素(I)	(340)
习题参考答案	(365)

第十三章 过渡元素(II).....	(368)
习题参考答案.....	(390)
第十四章 镧系、锕系元素及核化学	(394)
习题参考答案.....	(408)
附录一:中国科学院—中国科学技术大学 2003 年招收攻读硕士学位研究生入学考试无机化学试题及参考答案	(410)
附录二:中国科学院—中国科学技术大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试无机化学试题及参考答案	(421)
附录三:中国科学院—中国科学技术大学 2005 年招收攻读硕士学位研究生入学考试无机化学试题及参考答案	(432)

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

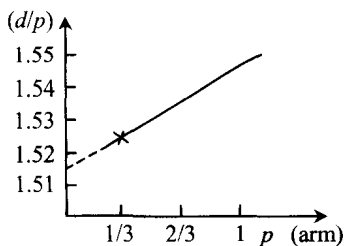


图 1.1 CH_3F 的 $d/p \sim p$ 图

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. 分压定律和分体积定律

对混合气体体系而言，组分气体的分压是一个重要的概念。

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

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。

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

实际工作中也常碰到分体积概念

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

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_i 表示第 i 组分气体分压，

则 V 是混合体系的体积; p 表示总压, 则 V_i 是第 i 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着作用力, 分子本身也占有一定的体积, 只有当低压、高温时, 实际气体才接近理想气体行为。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, 比较有名的修正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 称为范德华常数。

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

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

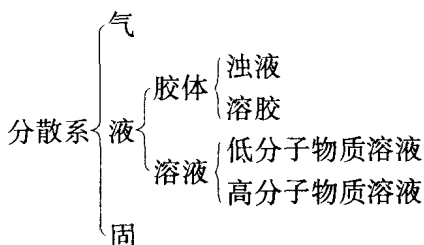
p_1 为 T_1 温度下的蒸气压; p_2 为 T_2 温度下的蒸气压。

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 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 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、沸点升高和渗透压等性质。前两者与溶液蒸气压下降有关,后者同溶液蒸气压无特殊关系。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。

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, $p_1V_1 = p_2V_2$, 由(1)知 $p_1 = 12.3$ kPa, $V_1 = 20.1 \text{ dm}^3$

$$\therefore p_2 = \frac{p_1V_1}{V_2} = \frac{12.3 \times 20.1}{30.0} = 8.24 \text{ kPa}$$

(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, 也是苯蒸气所占有的体积。

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% 某非挥发性溶质的苯溶液, 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 由于空气通过第二瓶的纯苯时失重很小,且两次失重悬殊,故忽略空气通过纯苯前后的体积变化。设被苯蒸气饱和的苯和空气混合气体的体积为 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

- 在下述各情况下,实际气体接近理想气体的是()。
(A) 低温和高压 (B) 高温和低压
(C) 低温和低压 (D) 高温和高压
- 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。解释该现象可运用()。
(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
- 5.8% 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
- 将 0.450 g 某物质溶于 30.0 g 水中,使冰点降低了 0.150°C , 这种化合物的分子量是()。
(A) 100 (B) 83.2 (C) 186 (D) 204
- 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) $1RT \cdot \text{mol}^{-1}$
- 101°C 下水沸腾时的压力是()。
(A) 1 atm (B) 略低于 1 atm