

● 21世纪高等学校辅导教材

无机化学与普通化学 题解

贺克强 张开诚 金春华 主编

华中理工大学出版社

HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY PRESS

21 世纪高等学校辅导教材

无机化学与普通化学题解

主 编 贺克强 张开诚 金春华

副主编 钦传光 肖忠柏 安黛宗

编 者 (以姓氏笔划为序)

刘 炼 安黛宗 余高奇

金春华 贺克强 钦传光

张开诚 袁继兵 宿亚丽

华中理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学与普通化学题解/贺克强 张开诚 金春华 主编
武汉:华中理工大学出版社, 2000年4月

ISBN 7-5609-2169-8

- I. 无…
II. ①贺… ②张… ③金…
III. 无机化学-普通化学-题解
IV. O6

无机化学与普通化学题解 贺克强 张开诚 金春华 主编

责任编辑:周芬娜

封面设计:周俐

责任校对:戴文遐

责任监印:熊庆瑜

出版发行:华中理工大学出版社

武昌喻家山

邮编:430074 电话:(027)87542624

经销:新华书店湖[]发行所

录排:华中理工大学惠友科技文献中心

电话:(027)87543977

印刷:武汉市新华印刷厂

开本:850×1168 1/32 印张:18.625 插页:1 字数:450 000

版次:2000年4月第1版 印次:2000年4月第1次印刷 印数:1-6 000

ISBN 7-5609-2169-8/O·212 定价:22.00 元

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

内 容 简 介

本书是高等工业院校无机化学与普通化学的习题解析。它是依据教育部对高等工科院校无机化学和普通化学课程教学的基本要求,集近十所工科院校教学一线的基础化学课教师丰富的教学经验编写而成的。

内容包括:化学反应基本原理,物质结构基础,元素化学,有机化合物基本知识,基础化学综合性题解及试题库模拟考题。

针对工科学生在学习基础化学中普遍存在的问题,本书在各章中有综述性指导,且每章精选数十道题作深入解题和分析,力求每个学生在每章学习中都有不同程度的收获。从而进一步认识学习化学的规律性和重要性,提高学生化学自学能力和创新能力。

本书是一本有特色的工科本科基础化学教学参考书。但也可作为大专、成教、函授、电大、职大类的学生的化学参考用书。对于青年教师和工科考研究生学生来说也是一本具有实际价值的参考书。

序　　言

21世纪随着以高新技术为特征的知识经济社会的日益临近，化学已不再仅仅是化学家和化学工程师们情有独钟的专业，化学作为一门中心科学的地位，已经成为有识者的共识。这是因为化学和其他人文社会科学一样，将成为新时代公民基本素质中的重要组成部分。只要稍为留心一下手边的报刊杂志，从上面刊载的新闻或报道中，就会发现与化学和化学品有关的新闻、广告，乃至法规法令，几乎是连篇累牍，何况现在的专利发明中有五分之一和化学化工有关。以上事实充分说明了大学设置化学专业，和在非化学化工专业教学计划中设置普通化学课程的必要性。

在无机化学和普通化学的教学过程中，为了加深学生对基本概念的理解，提高运用理论和有关信息以解决某些实际问题的能力，求解一定数量的习题是教学中行之有效的方法之一，何况解题能力本身就属于科技人员基本能力的范畴。国际上把这种能力称作 Problem Solving，而且已经有以此为主题的国际学术会议。但是我国过去出版的这类参考书多以习题集为主，缺少通过对例题进行解析并配以适当数量的练习题，以提高学生解题能力为主要目标的一类参考书，这不能不认为是一个缺憾。

武汉地区从事大学基础化学教学的专家教授们和华中理工大学出版社敏锐地觉察到了这个问题，计划撰写一本名为《无机化学与普通化学题解》的参考书，理所当然地将受到广大师生的欢迎。由于该书编写组由武汉地区多位有着丰富教学及科研经验的专家教授所组成，它预示着这将是一本高质量的参考书。我和广大师生一样，迫切地等待着它的问世。

宋心琦于清华园
1999年10月

前　　言

为了培养高素质的创新人材,我国高等教育正在经受全面改革。素质教育的加强使传统的教学思想、教学方法、教学手段面临着严峻的挑战。化学是素质教育中不可缺少的重要组成部分,遵循传授知识与开发智能相结合,课堂讲授与学生自学相结合,统一要求与因材施教相结合的原则,我们编写了本教学参考书。

本书依据教育部对高等工科院校无机化学和普通化学课程教学的基本要求,在主要选用大连理工大学无机化学教研室编写的《无机化学》和浙江大学普通化学教研室编写的《普通化学》中的典型习题,在参考国内外工科院校常用的有关教材,在集武汉地区近十所工科院校的基础化学课教师的丰富的教学经验的基础上编写而成。

本书分 5 篇共 17 章:

第Ⅰ篇为化学反应基本原理。包括化学热力学和化学动力学,溶液性质及四大化学平衡。

第Ⅱ篇为物质结构基础。包括原子结构,分子结构,晶体结构及配合物结构。

第Ⅲ篇为元素化学。包括主族元素,副族元素,稀有气体、镧系及锕系元素。

第Ⅳ篇为有机化合物。包括有机化学基础和常见有机化合物。

第Ⅴ篇为综合篇。包括综合型题解及试题库模拟试题。

编写本书的出发点:以工科本科学生为主要对象,内容不在全,不在深奥,而在于力求运用辩证唯物主义观点和科学方法,在理论联系实际的前提下,突出结构与物性的内在联系,元素的单质和化合物性质的变化与元素周期律的关系,掌握典型元素单质及其化合物的存在、制备、性质和应用,能够把化学反应基本原理为基础化学所用,学会正确书写反应方程式。

化学符号说明

符合GB3102.8—92, GB3102.5—92, GB3102.4—92 规定

m	质量	E^\ominus	标准电动势
M	摩尔质量	φ^\ominus	标准电极电位
$n(B)$	B 物质的物质的量	S_m^\ominus	标准摩尔熵
$c(B)$	B 的物质的量浓度	$\Delta_f H_m^\ominus$	标准摩尔生成焓
$m(B)$	溶质 B 的质量摩尔浓度	$\Delta_f G_m^\ominus$	标准摩尔生成 Gibbs 函数
a	活度	$\Delta_r H_m^\ominus$	反应的标准摩尔焓变
v	化学计量数	$\Delta_r G_m^\ominus$	反应的标准摩尔 Gibbs 函数变
v	(基于浓度的)反应速率	$\Delta_r S_m^\ominus$	反应的标准摩尔熵变
k	速率常数	F	法拉第常数
E_a	活化能	I	电离能
R	摩尔气体常数	A	电子亲和能
A_r	相对原子质量	X	电负性
M_r	相对分子质量	ψ	波函数
T	热力学温度	r	原子(离子)半径
t	摄氏温度	Z^\star	有效核电荷数
K^\ominus	标准平衡常数	μ	偶极矩
K_i^\ominus	弱电解质电离常数	ϕ	离子势
K_h^\ominus	水解常数	U	晶格能
K_w^\ominus	水的离子积	E	键能
K_{sp}^\ominus	难溶物质溶度积		

目 录

第 I 篇 化学反应基本原理

第一章 化学热力学基础	(2)
知识要点	(2)
习题解析	(7)
第二章 化学反应速率	(26)
知识要点	(26)
习题解析	(28)
第三章 溶液性质	(36)
知识要点	(36)
习题解析	(39)
第四章 酸碱平衡	(45)
知识要点	(45)
习题解析	(48)
第五章 沉淀-溶解平衡	(69)
知识要点	(69)
习题解析	(72)
第六章 氧化还原平衡	(94)
知识要点	(94)
习题解析	(99)
第七章 配位平衡	(133)
知识要点	(133)
习题解析	(136)

第Ⅰ篇 物质结构基础

第八章 原子结构.....	(164)
知识要点.....	(164)
习题解析.....	(166)
第九章 分子结构.....	(179)
知识要点.....	(179)
习题解析.....	(181)
第十章 晶体结构.....	(193)
知识要点.....	(193)
习题解析.....	(195)
第十一章 配合物结构.....	(205)
知识要点.....	(205)
习题解析.....	(207)

第Ⅱ篇 元素化学

第十二章 主族元素及其化合物.....	(220)
知识要点.....	(220)
习题解析.....	(222)
第十三章 副族元素及其化合物.....	(264)
知识要点.....	(264)
习题解析.....	(267)
第十四章 稀有气体、镧系和锕系元素	(312)
知识要点.....	(312)
习题解析.....	(313)

第IV篇 有机化合物

第十五章 有机化合物.....	(328)
知识要点.....	(328)
习题解析.....	(330)

第V篇 综合篇

第十六章 综合题.....	(414)
第十七章 试题库模拟试题.....	(448)
普通化学试题.....	(448)
无机化学试题.....	(484)
研究生入学考试无机化学试题.....	(548)
主要参考文献.....	(582)

第一篇

化学反应基本原理

研究化学反应中最重要的三大问题：化学反应是否能够发生（反应的自发性）；化学反应进行的快慢（化学反应速率）；化学反应进行的限度（化学平衡）。由此构成了化学反应基本理论。化学热力学是利用热力学的理论和方法研究化学，它通过4个状态函数(U 、 H 、 S 、 G)及函数变(ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG)，既可解决化学反应中的能量变化，又可解决化学反应的方向和限度问题。一个化学反应是否进行，首先要考虑热力学条件，再考虑反应速率的快慢。化学反应速率的大小受浓度、温度、催化剂等因素的影响，可由速率理论（碰撞理论，过渡状态理论）予以解释。化学反应速率属化学动力学研究的范畴，化学平衡属化学热力学研究的范畴。化学反应是否具有实用价值，反应速率固然重要，然而反应完成的限度更为重要，这就是化学平衡所要解决的问题。化学平衡涉及可逆反应达到平衡时诸物质的量之间的关系，平衡常数 K° 是表征化学反应进行的限度的特征常数。物质的浓度或分压，以及催化剂的有无对平衡常数不产生影响，但是其数值则随反应方程式的书写不同而异。温度对化学平衡有很大的影响。化学平衡的实质，从动力学角度认为是正逆反应速率相等，是一个动态平衡，其影响因素主要有浓度、压力、温度等，其平衡移动可通过等温方程式予以定量解释。利用化学平衡及平衡移动原理，可解决各种溶液体系的平衡，及各种溶液的pH值和有关离子浓度的计算问题，这些溶液体系包括酸碱平衡、沉淀-溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡。不同的平衡体系可用不同的平衡常数表示，如 K_w° 、 K_i° (K_a° 、 K_b°)、 K_h° 、 K_{sp}° 、 K_{eq}° 等。所以在学习中真正理解和掌握化学平衡的特征、原理及计算是至关重要的。

第一章 化学热力学基础

知识要点

1. 气体定律

理想气体是一种假想的气体，其分子本身不占有空间，分子间没有作用力。对于一定量(n)的理想气体，其温度(T)、压力(p)和体积(V)之间的关系为

$$pV = nRT$$

上式称为理想气体状态方程式。通常可以把高温低压下的真实气体近似看作理想气体。

在不同的特定条件下，理想气体状态方程式有着不同的表达形式，各种形式有不同的应用：

(1) n 一定时， p 、 V 、 T 改变，则有 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ 。

(2) n 、 T 一定时，即为波义耳定律： $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 。

(3) n 、 p 一定时，即为查理定律： $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 。

(4) T 、 p 一定时，即为阿佛加德罗定律： $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$ 。

(5) 将 $n = \frac{m}{M}$ 或 $\rho = \frac{m}{V}$ 代入理想气体状态方程，则有：

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{\rho RT}{p}$$

由此关系式可推算气体的密度(ρ)，气体的摩尔质量(M)，相对分子质量，并由此推断其分子式。

在理想气体状态方程基础上，道尔顿提出了气体分压定律，它

是处理混合气体的基本定律，即

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}, \quad p_{\text{总}} = \sum p_i$$

其中

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}}$$

2. 能量守恒定律

化学反应中的能量变化遵循能量守恒定律，即遵循热力学第一定律，其数学表达式为

$$\Delta U_{\text{体系}} = Q - W$$

内能(U)是体系内部能量的总和，是状态函数，内能的变化(ΔU)只与体系的始态和终态有关，而与变化所经历的途径无关。

热(Q)和功(W)是体系与环境之间能量传递的两种形式，能量的传递具有方向性，热和功不是状态函数。热力学上规定，体系吸热， $Q > 0$ ；体系放热， $Q < 0$ ；环境对体系做功， $W > 0$ ；体系对环境做功， $W < 0$ 。功有多种形式，体系因体积变化而对抗外压所做的功称为体积功，其他形式的功如电功、表面功等统称为非体积功。

3. 化学反应的热效应

化学反应在某恒定温度、且不做非体积功的条件下进行时，体系放出或吸收热量，称为反应的热效应。

$$\text{恒容反应热} \quad Q_v = \Delta U$$

$$\text{恒压反应热} \quad Q_p = \Delta H$$

焓变 $\Delta H = H_2 - H_1$ ， H 是热力学函数，称为焓，其定义是： $H = U + pV$ ， H 是状态函数。焓变(ΔH)只与体系的始态和终态有关，而与变化的途径无关。若 $\Delta H > 0$ 表示体系吸热， $\Delta H < 0$ 表示体系放热。焓变与反应体系的压力、温度等因素有关。热力学上规定标准状态的压力 $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ ， $\Delta H^\circ(T)$ 表示体系在温度为 T 时，标准状态下的焓变。

4. 反应热的 ΔH 的计算方法

(1) 由标准生成焓($\Delta_f H_m^\circ$)求之：

$$\Delta_f H_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m(生成物)}^\theta - \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m(反应物)}^\theta$$

(2) 由燃烧焓($\Delta_c H_m^\theta$)求之：

$$\Delta_f H_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_c H_{m(反应物)}^\theta - \sum_i \nu_i \Delta_c H_{m(生成物)}^\theta$$

(3) 由键焓($\Delta_b H_m^\theta$)求之：

$$\Delta_f H_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_b H_{m(反应物)}^\theta - \sum_i \nu_i \Delta_b H_{m(生成物)}^\theta$$

(4) 由盖斯定律间接计算求之：

$$\Delta_f H_m^\theta = \sum_i \Delta_r H_m^\theta$$

(5) 由吉布斯公式求之：

$$\Delta H = \Delta G - T \cdot \Delta S$$

5. 熵和吉布斯函数

熵是体系微观粒子混乱程度的量度，熵(S)是状态函数，对于某化学反应其熵变：

$$\Delta_f S_m^\theta = \sum_i \nu_i S_{m(生成物)}^\theta - \sum_i \nu_i S_{m(反应物)}^\theta$$

$\Delta_f S_m^\theta$ 可作为判断化学反应进行方向的依据，熵增有利于反应的正向进行。

化学反应中体系的焓变减少($\Delta_f H_m^\theta < 0$)和熵变增加($\Delta_f S_m^\theta > 0$)都有利于反应正向进行。一个重要热力学函数，即吉布斯函数 G ，综合考虑了这二者的影响，吉布斯函数 G 的定义是 $G = H - TS$ 。它是状态函数。对于某化学反应其吉布斯函数变：

$$\Delta_f G_m^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{m(生成物)}^\theta - \sum_i \nu_i \Delta_f G_{m(反应物)}^\theta$$

$$\Delta_f G_m^\theta(T) = \Delta_f H_m^\theta(T) - T \Delta_f S_m^\theta(T)$$

$\Delta_f G_m^\theta$ 的物理意义是在恒温恒压下体系所作的最大有用功。

6. 化学反应的方向

根据 $\Delta_f G_m^\theta$ 判断：

$$\Delta_f G_m < 0 \quad \text{自发(正向)}$$

$$\Delta_r G_m^{\circ} = 0 \quad \text{平衡}$$

$$\Delta_r G_m^{\circ} > 0 \quad \text{非自发(逆向)}$$

温度和压力对 $\Delta_r G_m^{\circ}$ 有较大的影响, 这种影响不能忽略。在标准状态时,

$$\Delta_r G_m^{\circ}(T) = \Delta_r H_m^{\circ}(T) - T \Delta_r S_m^{\circ}(T)$$

故 $\Delta_r G_m^{\circ}$ 只能用来判断标准状态下的反应方向。

标准状态下一般反应自发性的几种情况如下表所示:

反应	$\Delta_r H_m^{\circ}$	$\Delta_r S_m^{\circ}$	$\Delta_r G_m^{\circ} = \Delta_r H_m^{\circ} - T \Delta_r S_m^{\circ}$	自发性
1	-	+	任意温度下	自 发
2	+	--	任意温度下	非自发
3	--	-	$\begin{cases} T < T_{(转)} & - \\ T > T_{(转)} & + \end{cases}$	自 发 非自发
4	+	+	$\begin{cases} T > T_{(转)} & - \\ T < T_{(转)} & + \end{cases}$	自 发 非自发

$$T_{(转)} = \frac{\Delta_r H_m^{\circ}(298\text{K})}{\Delta_r S_m^{\circ}(298\text{K})}$$

7. 化学平衡

化学平衡实质上表明了某一反应在特定条件下能够进行的最大限度, 平衡时, $v_{(正)}=v_{(逆)} \neq 0$, 即化学平衡是动态平衡, 体系中各物质的量不再随时间变化而改变。平衡常数(K)仅与反应本身的性质及温度有关, 其数值与计量方程式的书写有关。

标准平衡常数(K°)是一个无量纲的量, 在标准平衡常数表达式中, 气态物质以 $\frac{p_i}{p^{\circ}}$ 表示, 溶液以 $\frac{c_i}{c^{\circ}}$ 表示, $p^{\circ} = 101325\text{Pa}$, $c^{\circ} = 1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

平衡常数的计算通常有以下几种方法:

(1) 通过计算反应平衡时各物质的组成求 K° , 计算平衡组成时应明确反应平衡条件并正确处理物种的变化量与方程式的对应关系。

(2) 由热力学函数计算平衡常数, 反应的标准吉布斯函数变

$\Delta_r G_m^\theta$ 与 K^θ 的关系为

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = -2.303RT \lg K^\theta, \quad \lg K^\theta = \frac{-\Delta_r G_m^\theta(T)}{2.303RT}$$

(3) 对于氧化还原反应, 可利用该反应构成的原电池的电动势(E^θ)和电子转移数(n)求得反应的平衡常数:

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592}$$

(4) 由 Van't Hoff 等压方程式计算不同温度下的平衡常数:

$$\lg \frac{K^\theta(T_1)}{K^\theta(T_2)} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta(T)}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

通常可取 $\Delta_r H_m^\theta(T) \approx \Delta_r H_m^\theta(298K)$ 。

(5) 利用多重平衡原理来求平衡常数:

在进行平衡组成计算时要明确化学反应的平衡条件, 即反应的温度、压力和体积, 并正确处理各物种的变化量与反应方程式的对应关系, 同时还要巧设未知数并合理取舍, 使运算简化。

8. 化学平衡的移动

化学平衡是相对的, 移动是绝对的。化学平衡遵循吕·查德里原理; 如果改变平衡体系的条件之一(如浓度、压力和温度), 平衡就向能减弱这个改变的方向移动。具体可用等温方程式判断平衡移动的方向:

$$\Delta_r G_m = 2.303RT \lg \frac{Q}{K^\theta}$$

当 $\Delta_r G_m = 2.303RT \lg \frac{Q}{K^\theta} \left\{ \begin{array}{c} < \\ = \\ > \end{array} \right\} 0$ 时,

$Q \left\{ \begin{array}{c} < \\ = \\ > \end{array} \right\} K^\theta$ 平衡状态

平衡正向移动
平衡逆向移动

要注意催化剂只能缩短反应到达平衡的时间, 不能使平衡发生移动。

习题解析

【题 1】 容器内装有温度为 37°C、压力为 $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的氧气 100g，由于容器漏气，经过若干时间后，压力降为原来的一半，温度降为 27°C。计算：

(1) 容器体积为多少？

(2) 漏出氧气多少克？

解 氧气摩尔质量为 $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，根据理想气体状态方程

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

得

$$\begin{aligned}(1) V &= \frac{mRT}{Mp} = \frac{100 \times 8.314 \times (273.15 + 27)}{32 \times 1.00 \times 10^6} \text{ J} \cdot \text{Pa}^{-1} \\&= 0.0078 \text{ J} \cdot \text{Pa}^{-1} = 0.0078 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})^{-1} \\&= 0.0078 \text{ m}^3 = 7.8 \text{ dm}^3\end{aligned}$$

即容器体积为 7.8 dm^3 。

(2) 设漏出氧气质量为 $x \text{ g}$ ，则 $pV = \frac{m}{M}RT$ 可表示为

$$(1.00 \times 10^6 \times 0.5) \times 7.8 \times 10^{-3} = \frac{100 - x}{32} \times 8.314 \times (273 + 27)$$

解得 $x = 50$ ，即漏出氧气 50 g 。

析 漏气前后，容器内气体均遵循理想气体状态方程，只不过体系的性质 p, m 和 T 均要作相应改变而已。

【题 2】 在实验室中用排水取气法制取氢气，在 23°C、 100 kPa 下，收集了 370 cm^3 的气体。试求：

(1) 23°C 时该气体中氢气的分压；

(2) 氢气的物质的量(摩尔数)；

(3) 若在收集氢气之前，集气瓶中已有氮气 20 cm^3 ，收集完了