

高校核心课程学习指导丛书
中国科学院指定考研参考书

无机化学

要点·例题·习题

WUJI HUAXUE
YADDIAN LITI XITI

第4版

Na 张祖德 刘双怀 郑化桂 / 编

Ca

Ca

Na

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

◀ 张祖德 刘双怀 郑化桂 / 编

无机化学

要点·例题·习题

WUJI HUAXUE YAODIAN LITI XITI ▶

第4版

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书共分14章,其中第1章至第7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8章至第14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国科学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,郑化桂编. —4版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.5

(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 978-7-312-02775-8

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(2011)第 250095 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)

合肥学苑印务有限公司印刷

全国新华书店经销

开本: 710×960 1/16 印张: 25.5 字数: 452 千

1998 年 4 月第 1 版 2011 年 5 月第 4 版 2011 年 5 月第 6 次印刷

印数: 30001—36000 册

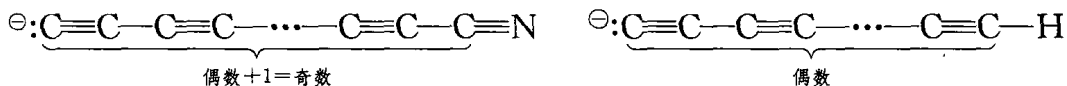
定价: 39.00 元

第 4 版前言

本书自 1998 年 4 月发行第 1 版以来,发行了 3 版,印刷了 5 次,共发行了 3 万册。作者万分感谢广大读者对本书的关心和支持。

本书发行第 4 版(改版)时,我们 3 位作者已陆续退出了教学第一线。回顾我们一生的教学生涯,总有许多知心的话想与广大读者交流。

无机化学是大学生进入校门的第一门化学基础课,它有承上启下的作用,学好这门化学基础课非常重要。许多毕业的学生跟我说:打好了无机化学的基础,后面的化学基础课的学习会越来越轻松。这句话并不是说无机化学能包罗万象,而是“基础”两字有着深刻的含义:必须掌握科学的学习方法,才能学好每一门课程。科学的学习方法,首先要打好扎实的基础知识,然后学会运用基础知识分析实验现象并加以解释,提高自己分析问题和解决问题的能力,同时进一步巩固基础知识。有一次,在青岛我听厦门大学郑兰荪院士作的一个报告,给我留下了深刻的印象。他谈到 C_nN^- 和 C_nH^- 原子簇阴离子(cluster anions)时,发现在前者各物种中 n 总是以奇数出现,而后者各物种中 n 总是以偶数出现,要解决此问题,仅仅把 C_nN^- 和 C_nH^- 的路易斯结构式写出来,答案就显而易见了:



这个实例给出的最大启示是基础的东西是多么地重要。

本书的最大目的是帮助广大学生掌握好无机化学基础知识,给学生提供一定量的习题的目的,并不是希望学生钻入题海,而是希望学生通过适当的练习,更好地掌握基础知识,达到举一反三的目的。试想在学习电化学习题时,如果不能正确书写能斯特方程,把 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}} + \frac{0.0592}{1} \lg[\text{Ag}^+]$ 当作正确的公式来用,怎么能正确解决电化学问题呢?

再如在溶液的离子平衡问题中,除了正确书写各种平衡表达式外,还要时刻想着溶液中存在物料守恒和电荷守恒,能正确书写出这两种表达式,那么溶液中的离子平衡问题就迎刃而解了。元素化学是无机化学中的重要部分,表面上看很繁琐,很杂乱,但从氧化还原反应和酸碱反应两大线索出发,从元素各氧化态的电子构型,从化合物的化学键类型和空间几何构型入手,就能把各族元素及其化合物的性质分类归纳,有条理地掌握这部分知识。

本书第4版对内容和各章习题都作了相应的修订,增添了最新的硕士研究生入学试题,供广大读者参考。本书对参加化学竞赛的中学生和参加美国 GRE 化学专项考试的大学生都有很大帮助。

虽然编者从事无机化学教学已几十年,但由于考虑不周,水平有限,书中难免存在错误,恳请广大读者批评指正。

张祖德

2011年3月于中国科学技术大学

第3版前言

本书第1版于1998年4月出版,2001年6月又出版了第2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3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3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3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,特别是近年来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”。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3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月于中国科学技术大学

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 1 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 月于中国科学技术大学

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产入学试题,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 14 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 4、10、12、13、14 章)、刘双怀(第 3、6、8、11 章)、郑化桂(第 1、2、5、7、9 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 月于中国科学技术大学

目 次

第4版前言	(i)
第3版前言	(iii)
再版说明	(v)
编者的话	(vii)
第1章 气体、液体和溶液的一般性质	(1)
1.1 气体的性质	(1)
1.2 液体	(3)
1.3 溶液	(3)
例题	(4)
习题	(6)
习题参考答案	(10)
第2章 化学热力学	(11)
2.1 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 三者的关系	(11)
2.2 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 在无机化学中的应用	(13)
例题	(14)
习题	(23)
习题参考答案	(32)
第3章 化学平衡原理和溶液中的平衡	(34)
3.1 化学平衡	(34)
3.2 在溶液中的离子平衡	(37)
3.3 多相离子平衡	(40)
3.4 配位平衡	(42)
3.5 电极电势和氧化还原平衡	(43)
例题	(45)
习题	(57)
习题参考答案	(67)
第4章 氧化还原反应与电化学	(71)
4.1 氧化数和氧化还原反应式的配平	(71)

4.2	电极电势	(72)
4.3	电池的电动势和化学反应自由能的关系	(73)
4.4	化学电源与电解	(75)
	例题	(76)
	习题	(83)
	习题参考答案	(89)
第 5 章	化学动力学	(92)
5.1	化学反应速率	(92)
5.2	反应机理(亦称反应历程)	(93)
	例题	(93)
	习题	(98)
	习题参考答案	(102)
第 6 章	原子结构	(104)
6.1	物理量的量子化特征	(104)
6.2	量子力学对氢原子的处理	(105)
6.3	核外电子的排布	(107)
6.4	原子的基本性质	(107)
	例题	(108)
	习题	(120)
	习题参考答案	(124)
第 7 章	化学键与分子、晶体结构	(126)
7.1	路易斯结构式	(126)
7.2	共价键	(128)
7.3	关于分子间的作用力	(130)
7.4	离子键	(131)
7.5	晶体结构	(131)
7.6	离子晶体	(133)
	例题	(138)
	习题	(151)
	习题参考答案	(164)
第 8 章	主族元素(I)	(169)
8.1	碱金属及碱土金属	(169)
8.2	硼族元素	(170)

8.3 稀有气体	(171)
例题	(172)
习题	(174)
习题参考答案	(182)
第9章 主族元素(Ⅱ)	(188)
9.1 碳族元素	(188)
9.2 氮族元素	(190)
9.3 氧族元素	(193)
9.4 卤素	(195)
例题	(196)
习题	(204)
习题参考答案	(213)
第10章 配位化合物	(218)
10.1 配合物化学的基础知识	(218)
10.2 配位化合物的异构现象	(219)
10.3 配位化合物的化学键理论	(220)
例题	(222)
习题	(233)
习题参考答案	(239)
第11章 铜、锌副族	(243)
11.1 铜副族	(243)
11.2 锌副族	(243)
例题	(244)
习题	(247)
习题参考答案	(253)
第12章 过渡元素(Ⅰ)	(260)
12.1 钛族元素	(260)
12.2 钒族元素	(261)
12.3 铬族元素	(262)
12.4 锰族元素	(264)
例题	(265)
习题	(272)
习题参考答案	(279)

第 13 章 过渡元素(Ⅱ)	(282)
13.1 铁系元素	(282)
13.2 铂系元素	(284)
例题	(286)
习题	(292)
习题参考答案	(298)
第 14 章 镧系、锕系元素及核化学	(302)
14.1 镧系元素	(302)
14.2 锕系元素	(304)
14.3 核化学	(305)
例题	(306)
习题	(309)
习题参考答案	(312)
附录 1 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	(315)
附录 2 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	(323)
附录 3 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	(331)
附录 4 中国科学院—中国科学技术大学 2006 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	(339)
附录 5 中国科学院—中国科学技术大学 2007 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题无机化学试题及参考答案	(347)
附录 6 中国科学院—中国科学技术大学 2008 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题无机化学试题及参考答案	(356)
附录 7 中国科学院—中国科学技术大学 2009 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题无机化学试题及参考答案	(364)
附录 8 中国科学院—中国科学技术大学 2010 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题无机化学试题及参考答案	(374)
附录 9 中国科学院—中国科学技术大学 2011 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	(382)

第 1 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,再外推到 $p=0$ 时,从图上读出此时的 d/p 值。因 $p \rightarrow 0$ 时实际分子之间的间距会很大,分子间作用力和分子自身的大小可以忽略不计,这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 $(d/p)-p$ 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。

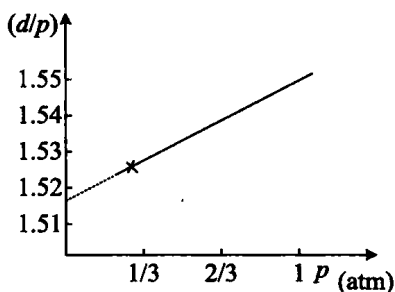


图 1.1 CH_3F 的 $(d/p)-p$ 图

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。

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

x_i 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。

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

在使用理想气体状态方程时,必须注意 p_i 表示第 i 组分气体分压,则 V 是混合体系的总体积; 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 同时代入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瓦耳斯方程式,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 称为范德瓦耳斯常数。

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液体上方饱和蒸气的分压,它仅是温度的函数,表达这种关系的一个重要方程,称为克劳修斯-克拉伯龙方程。即

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

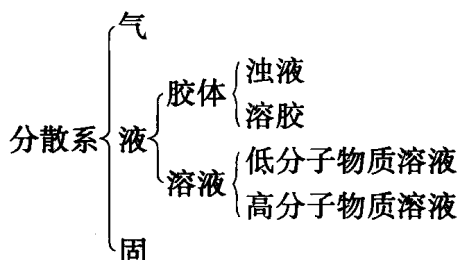
p_1 为 T_1 温度下的蒸气压; p_2 为 T_2 温度下的蒸气压。

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焓。之所以称估算,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。

【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 液态苯在一个体积可通过提升活塞而改变的容器中蒸发(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 atm、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。

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

(2) 当体积为 12.0 dm³ 时, 由于苯处于气液共存状态, 所以苯的蒸气压仍为其饱和蒸气压 12.3 kPa, 当体积为 30.0 dm³ 时, 苯的液态消失, 只存在气态, 所以在 T 不变时, $p_1V_1 = p_2V_2$, 由(1)知 $p_1 = 12.3 \text{ kPa}$, $V_1 = 20.1 \text{ dm}^3$

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

(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 $V = \frac{101.3 \times 4}{89} = 4.55 \text{ (dm}^3\text{)}$ 。该体积为 1 atm 下混合气体体积, 也是苯蒸气所占有的体积。

由 $p_{\text{苯}}V = nRT = \frac{m}{M}RT$ 得

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

【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, 测得第一瓶的苯溶液失重 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