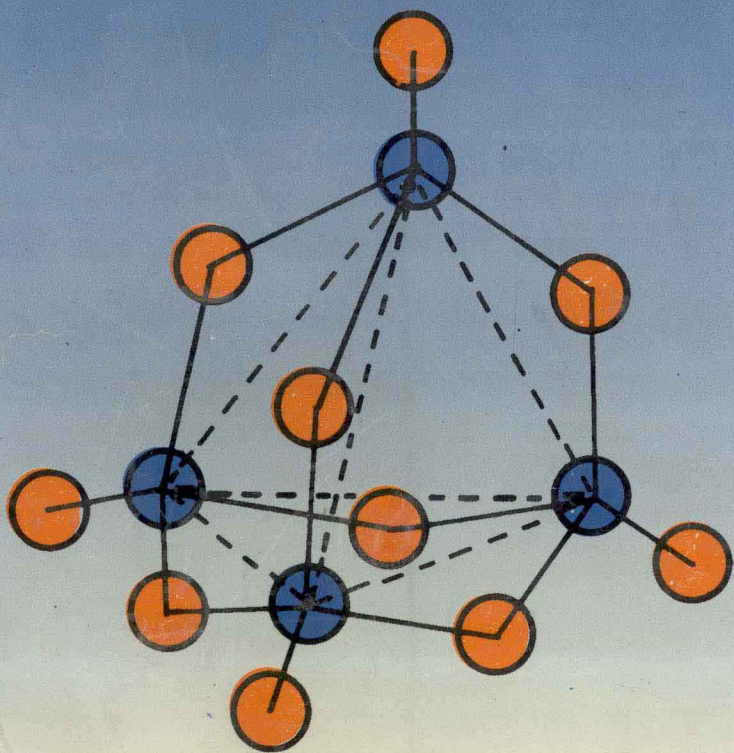


大连理工大学无机化学教研室 编

无机化学解题指导

WUJIHUAXUE JIETIZHIDAO

(修订版)



大连理工大学出版社

无机化学解题指导

(修订版)



大连理工大学无机化学教研室 编

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化学解题指导/大连理工大学无机化学教研室编.

—大连:大连理工大学出版社,1997.11

ISBN 7-5611-1303-X

I. 无… II. 大… III. 无机化学-解题 W. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 14362 号

大连理工大学出版社出版发行
(大连市凌水河 邮政编码 116024)
沈阳市政二公司印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32 字数:292 千字 印张:11.75

印数:13501—19500 册

1990 年 6 月第 1 版

1997 年 11 月第 2 版

1997 年 11 月第 3 次印刷

责任编辑:王君仁

责任校对:莉文

封面设计:孙宝福

定价:12.00 元

修 订 版 前 言

《无机化学解疑与思考》自 1990 年出版以来,在培养学生自学能力,提高无机化学教学质量方面起了重要作用,受到广大教师和学生的好评。随着教学改革不断深入发展,有必要对该书进行修订,以满足广大读者的需要。

本书修订版更名为《无机化学解题指导》。作为教学参考书,既可与大连理工大学无机化学教研室所编(袁万钟主编)的《无机化学》(第三版,高等教育出版社,1990)教材配套使用,也可供使用其它版本无机化学教材的读者参考。

修订版在保持原书体系和特色的基础上,主要在以下几方面进行了修订工作:

1. 各章在原有的重点内容解析、习题选解和自检练习三部分之前,增加了相关的教学基本要求部分。
2. 对某些章节的重点内容解析部分进行了修改或增写。
3. 各章习题选解部分采用规范的量方程做了解题分析,改正了初版中的某些不妥之处。
4. 调整与增删了部分自检练习,题型多样,并附有参考答案。
5. 全书采用我国法定计量单位,全面贯彻执行 GB 3100~3102-93。

本书修订工作主要由牟文生完成,刘阳桥参加了自检练习的修订工作。迟玉兰教授对修订工作提出许多重要指导意见,并精心审阅了书稿。辛剑教授审校了大部分校样。王莉和于永鲜老师帮

助校阅了部分校样。

限于编者水平,本书中缺点和错误仍在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1997年10月

第一版前言

《无机化学解疑与思考》是应广大教师和学生的要求,为了更好地使用我室所编(袁万钟主编)的《无机化学》(第三版,1990年高等教育出版社出版)教材而编写的。本书是学习无机化学的教学参考书之一。

编写本书的宗旨是帮助读者深刻理解无机化学教材的重点内容,牢固掌握基础知识和基本原理,灵活运用无机化学反应的基本规律,培养正确的思维方法,以及提高自修的能力。

本书各章主要分三部分:

一、重点内容解析。本部分依据“无机化学课程教学基本要求”,结合学生学习的实际状况,简明阐述各章内容的要点,对于其中的难点和易混淆、疏漏之处给以恰如其分的说明,某些地方适当加深拓宽一些必要的内容,希望能起到穿针引线、画龙点睛的作用。

二、习题选解。课外习是重要的学习环节,指导学生认真完成课外作业,是课堂教学的继续和深入。本部分依据我室编写的《无机化学》第三版教材,选取各章习题中典型的、难度较大的习题做出解答,其中包含有解题思路的阐述,多种解题方法的比较,以及疑难问题和错解分析等,以利于引导学生深入思考,做到触类旁通。

三、自检练习。学业上的成功取决于个人的努力和自我鞭策。本部分是从我室的无机化学试题选集中精选了一部分标准化试题

和综合性试题编写而成,可供学生自我检查学习效果使用,以激发学习兴趣,提高学习质量。

参加本书编写工作的有:迟玉兰、王立奎、刘淑惠、陈亚平、辛剑、汤克峻、袁景利、牟文生。全书由汤克峻、辛剑、迟玉兰统稿。

本书是在我室全体教师多年教学实践的基础上编写而成的,编写时也吸取了众多兄弟院校的宝贵经验。在成书过程中得到了袁万钟教授和隋亮教授的热情指导,并审阅了部分书稿,对本书更有特色起了重要作用,在此一并表示诚恳谢意。

由于编者水平有限,成书时间仓促,错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者 1990.3

目 录

第一章 物质的状态和变化

- 一、教学基本要求 1
- 二、重点内容解析 1
- 三、习题选解 7
- 四、自检练习 15

第二章 化学反应速率和化学平衡

- 一、教学基本要求 20
- 二、重点内容解析 20
- 三、习题选解 30
- 四、自检练习 49

第三章 酸碱反应

- 一、教学基本要求 57
- 二、重点内容解析 57
- 三、习题选解 65
- 四、自检练习 88

第四章 沉淀反应

- 一、教学基本要求 96
- 二、重点内容解析 96
- 三、习题选解 100
- 四、自检练习 120

第五章 氧化还原反应

一、教学基本要求	128
二、重点内容解析	128
三、习题选解	135
四、自检练习	163

第六章 原子结构和元素周期律

一、教学基本要求	171
二、重点内容解析	171
三、习题选解	184
四、自检练习	194

第七章 分子结构

一、教学基本要求	198
二、重点内容解析	198
三、习题选解	209
四、自检练习	221

第八章 晶体结构

一、教学基本要求	226
二、重点内容解析	226
三、习题选解	233
四、自检练习	240

第九章 配合物的结构

一、教学基本要求	244
二、重点内容解析	244
三、习题选解	246
四、自检练习	252

第十章 氢 稀有气体

一、教学基本要求	256
二、重点内容解析	256
三、习题选解	259
四、自检练习	263
第十一章 s 区元素	
一、教学基本要求	265
二、重点内容解析	265
三、习题选解	269
四、自检练习	273
第十二章 p 区元素(一)	
一、教学基本要求	276
二、重点内容解析	277
三、习题选解	282
四、自检练习	289
第十三章 p 区元素(二)	
一、教学基本要求	295
二、重点内容解析	295
三、习题选解	299
四、自检练习	307
第十四章 d 区元素(一)	
一、教学基本要求	314
二、重点内容解析	314
三、习题选解	318
四、自检练习	332
第十五章 d 区元素(二)	
一、教学基本要求	340

二、重点内容解析	340
三、习题选解	343
四、自检练习	351
第十六章 f 区元素	
一、教学基本要求	359
二、重点内容解析	359
三、习题选解	360
四、自检练习	361

第一章 物质的状态和变化

一、教学基本要求

1. 了解气体的基本特征,理解理想气体的概念,掌握理想气体状态方程式及其应用。
2. 掌握混合气体中组分气体分压的概念和分压定律。
3. 了解系统、环境、相等概念,熟悉能量守恒与转化定律,理解状态函数、焓与摩尔焓变(ΔH_m)、标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)等概念,掌握热化学方程式、反应热效应和 Γ_{ecc} 定律及有关计算。

二、重点内容解析

本章的重点内容是:理想气体状态方程式、分压定律;热化学方程式、焓变和 Γ_{ecc} 定律。

1. 理想气体状态方程式

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。实际上这种气体并不存在,只是人们研究气体状态变化时提出的一种物理模型。

对于一定量(n)的理想气体,其温度(T)、压力(p)和体积(V)确定后,系统的状态就确定了。 n 、 T 、 V 、 p 之间的数学关系式为

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

此式称为理想气体状态方程式。式中各物理量的单位: p 为 Pa(或

kPa), V 为 m^3 (或 L), T 为 K, n 为 mol。 $R = 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 或 $R = 8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

符合(1-1)式的气体是理想气体。通常可以把高温低压下的真实气体近似地看作理想气体,在大学一年级化学中研究气体的状态变化时,除特殊指明外,可把系统中的气体都看作是理想气体。

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

(1) n 一定, p 、 V 、 T 改变时,则有

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1-1a)$$

(2) n 、 T 一定, $p_1 V_1 = p_2 V_2$ (1-1b)

即 Boyle(波义耳)定律。

(3) n 、 p 一定, $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ (1-1c)

即 Charles(查理)定律。

(4) T 、 p 一定, $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}$ (1-1d)

即 Avogadro(阿佛加德罗)定律。

(5) 将 $n = m/M$ 代入(1-1)式中,则有

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad (1-1e)$$

式中 m ——气体的质量, g;

M ——气体的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

摩尔质量 M 和相对分子质量 M_r 之间的关系是:

$$M = M_r \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(6) 由气体的密度 $\rho = m/V$ 可以得到

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad \text{或} \quad M = \frac{\rho RT}{p} \quad (1-1f)$$

利用上式,可以在测定气体的密度之后,计算气体的摩尔质量、相对分子质量,还可以推断其分子式。

2. 分压定律

理想气体状态方程式不仅适用于单一组分的气体,也适用于多组分的混合气体或其中某一种组分气体。在理想气体混合物中,若各组分之间不发生化学反应,也没有任何其它相互作用,则它们之间互不干扰,如同各自单独存在一样。混合气体中某组分 B 对器壁产生的压力称为该组分气体的分压力。某组分气体的分压等于相同温度下该组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-2)$$

混合气体的总压(p)等于各组分气体的分压(p_B)之和。即

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_B \quad (1-3)$$

这一关系称为 Dalton(道尔顿)分压定律。

某组分气体的分压等于该组分气体的物质的量分数(摩尔分数)与总压的乘积。

$$p_B = \frac{n_B}{n} p \quad (1-4)$$

气体混合物中组分 B 的物质的量分数用 x_B 表示,即 $x_B = n_B/n$ 。

$$p_B = x_B p$$

3. 分体积定律

理想气体混合物中某组分 B 的分体积 V_B 是该组分气体具有与混合气体相同温度和压力时所占有的体积。

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (1-5)$$

混合气体的总体积 V 等于各组分气体的分体积(V_B)之和。即

$$V = V_1 + V_2 + \dots = \sum V_B \quad (1-6)$$

这一关系称为分体积定律。

某组分气体的分体积等于该组分气体的物质的量分数与混合气体的总体积之积。

$$V_B = \frac{n_B}{n}V = x_B V \quad (1-7)$$

由式(1-4)和(1-7)可得出：

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = \varphi_B \quad (1-8)$$

此式说明混合气体中某组分气体的分压与总压之比等于该组分气体的分体积与总体积之比(即体积分数 φ_B)。 p_B 是组分气体 B 在温度为 T 占有体积 V 时所产生的压力； V_B 是组分气体 B 在温度为 T 时产生压力为 p 时所占有的体积，切不可混淆。

4. 能量守恒定律

化学反应中的能量变化遵守能量守恒定律。能量守恒定律可以简述为：系统热力学能(内能)的变化(ΔU) 等于系统从环境吸收的热量加上环境对系统所做的功。能量守恒定律即热力学第一定律，其数学表示式为：

$$\Delta U = Q + W \quad (1-9)$$

热力学能是系统内部能量的总和，是状态函数。热力学能的变化只与系统的始态和终态有关，而与变化所经历的途径无关。

热和功是系统与环境之间能量传递的两种形式。能量的传递具有方向性。热力学上规定：系统吸热， $Q > 0$ ；系统放热， $Q < 0$ 。环境对系统做功， $W > 0$ ；系统对环境做功， $W < 0$ 。热和功都不是状态函数。功有机械功、电功、表面功和体积功等多种形式。在化学变化和相变化中常伴随着体积的变化，系统因体积变化而对抗外压所做的功称为体积功，其它形式的功统称为非体积功。

5. 焓与焓变

化学反应中伴随着新物质的生成常发生能量的变化,若使生成物的温度回到反应物的起始温度,并且反应过程中系统只对抗外压做体积功时,反应所吸收或放出的热量称为化学反应的热效应或反应热。反应热与系统的组成、状态以及反应条件有关。

在恒温恒容条件下, $\Delta V = 0$, 体积功为零。若非体积功也为零, 即 $W = 0$, 则 $Q_V = \Delta U$ 。

在恒温恒压条件下, 系统只做体积功时, 反应的热效应等于系统的焓变。即

$$Q_p = \Delta H$$
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

H 是热力学函数, 称为焓, 其定义是: $H = U + pV$ 。与 U, p, V, T 一样, H 也是状态函数。焓变(ΔH) 只与系统的始态和终态有关, 而与变化的途径无关。 $\Delta H > 0$ 表示系统吸热, $\Delta H < 0$ 表示系统放热。

在恒温恒压条件下, 系统的摩尔焓变(ΔH_m) 与摩尔热力学能变化(ΔU_m) 之间的关系为:

$$\Delta H_m = \Delta U_m + p\Delta V_m \quad (1-10)$$

对于有气体参与的反应, $p\Delta V_m = \sum \nu_B(g)RT$, 则有

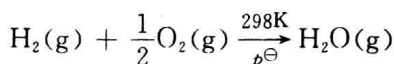
$$\Delta H_m = \Delta U_m + \sum \nu_B(g)RT \quad (1-11)$$

其中, $\sum \nu_B(g)$ 为气体反应物和气体生成物的化学计量数之代数。通常 $p\Delta V_m$ 很小, 可以略而不计。

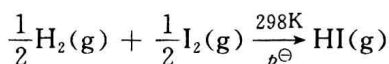
焓变与反应系统的压力、温度等因素有关。热力学上规定标准状态的压强 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 。 $\Delta H^\ominus(T)$ 表示系统在温度为 T 时、标准状态下的焓变。

6. 热化学方程式

化学反应常伴随着能量变化。表示化学反应与反应热效应关系的化学方程式称为热化学方程式。通常，表示化学反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时的热化学方程式采用把反应方程式和热效应分开来写的形式。例如：



$$\Delta_r H_m^\ominus = -120.91\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = 4.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在书写热化学方程式时应该注意：(1) 反应热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 要与反应方程式相对应。(2) 注明反应物和生成物的状态。(3) 注明反应温度。 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化而改变，但一般变化不大。(4) $\Delta_r H_m^\ominus$ 是指反应进度为 1mol 时的热效应，即反应的标准摩尔焓变。

7. 标准摩尔生成焓

在温度为 T 时，由指定单质生成物质 $B(\nu_B = +1)$ 反应的标准摩尔焓变称为物质 B 的标准摩尔生成焓，用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 表示，其单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。标准摩尔生成焓也叫做标准摩尔生成热，通常参考温度为 298K 。根据标准摩尔生成焓的定义，指定单质的标准摩尔生成焓为零。例如： $\Delta_f H_m^\ominus(\text{石墨}, \text{s}) = 0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus(\text{白磷}, \text{s}) = 0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{l}) = 0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，但是 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{金刚石}, \text{s}) \neq 0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\ominus(\text{红磷}) \neq 0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由标准摩尔生成焓可以计算化学反应的标准摩尔焓变。

8. Гесс 定律

Гесс(盖斯)定律指出：不论一个化学反应是一步完成还是分