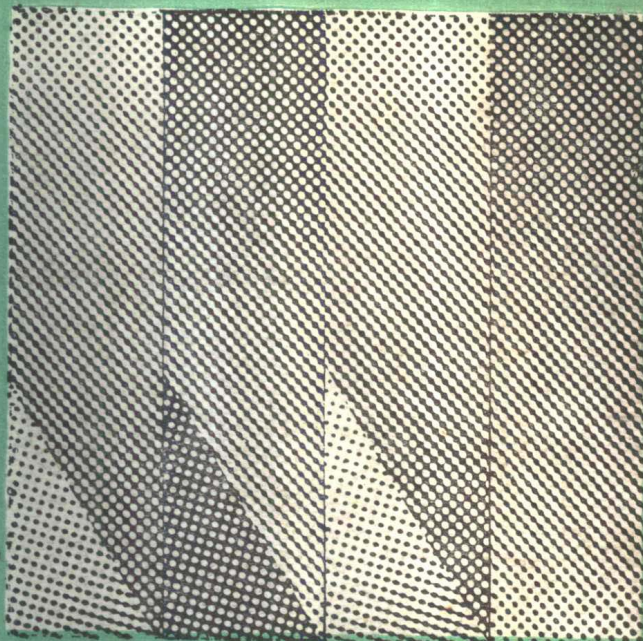


887289

高等学校函授教学参考书



《无机化学》自学指导书

章梅芳 孙辰龄 编

高等教育出版社

337296 341
00443 1

341
00443/1

高等学校函授教学参考书

《无机化学》自学指导书

章梅芳 孙辰龄 编

高等教育出版社

高等学校函授教学参考书

《无机化学》自学指导书

章梅芳 孙辰龄 编

*

高等教育出版社出版

高等教育出版社激光照排中心照排

新华书店北京发行所发行

北京第二新华印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张12.75 字数320 000

1989年5月第1版

1989年5月第1次印刷

印数 0001—2 615

ISBN7-04-002119-6/O·761

定价 3.40 元

前 言

本书为高等学校函授教材《无机化学》的自学指导书，全书共二十七章。

各章都包括四个部分：学习要求、内容提要、例题分析和自学检查题。目的在于帮助学生明确要求、掌握重点、难点和学习方法，理解无机化学的基本概念、基础理论和一般规律。通过例题分析，培养学生掌握正确的解题思路，提高分析问题和解决问题的能力。在自学检查题中有是非题、选择题和问答题。经常容易搞错的基本概念列于是非题中，通过做题能明辨是非；经常容易混淆的基本概念列于选择题中；基本理论方面的问题列于问答题中。学生通过自学检查题对无机化学的基本概念和基础理论加深理解和灵活应用，并为后续课程打好基础。理论部分的各类自学检查题都有答案或提示。

元素及其化合物的性质及其有关化学反应方程式都列于表中，利于对比，也便于记忆。

全书由天津大学杨宏孝副教授审阅，提出许多宝贵意见，在此表示感谢。

限于编者水平，书中错误和不妥之处，恳切希望读者批评指正。

编 者

1988年3月

45.111/26

目 录

第一章 气体	(1)
第二章 化学反应热效应	(9)
第三章 化学反应速度	(17)
第四章 化学平衡	(26)
第五章 电解质溶液(一)	(47)
第六章 电解质溶液(二)	(63)
第七章 沉淀反应	(85)
第八章 氧化还原反应与原电池	(99)
第九章 原子结构	(121)
第十章 元素周期系和周期性	(138)
第十一章 化学键	(154)
第十二章 分子构型与分子间力	(172)
第十三章 晶体结构	(187)
第十四章 络合物	(202)
第十五章 氢、碱金属和碱土金属	(219)
第十六章 稀有气体	(232)
第十七章 卤族元素	(235)
第十八章 氧族元素	(248)
第十九章 氮族元素	(262)
第二十章 碳族元素	(281)
第二十一章 硼族元素	(295)
第二十二章 s 及 p 区元素总结	(306)
第二十三章 d 区元素引论	(317)
第二十四章 d 区元素(一)(钛、锆、钍)	(330)
(钒、铌、钽)	

	(铬、钼、钨)	
	(锰、锝、铼)	
第二十五章 d 区元素(二)	(铁、钴、镍)	(356)
	(钌、铑、钯)	
	(铈、镱、铂)	
第二十六章 ds 区元素	(铜、银、金).....	(373)
	(锌、镉、汞)	
第二十七章 f 区元素	(镧系元素、锕系元素).....	(390)

第一章 气 体

§1 学 习 要 求

理想气体状态方程和分压定律在化学学科中应用甚广。通过本章内容的学习也为后续章节作好知识准备，其具体要求是：

1、熟练掌握理想气体状态方程式及其有关计算。

2、掌握分压定律及其计算。

(1) 理解分压和分体积的含意。

(2) 学会运用分压定律计算混合气体中各组分气体的摩尔分数、分压和分体积。

§2 内 容 提 要

2-1 物质的聚集状态

物质都是由微观粒子聚集而成的，由于微观粒子间作用力的差别，物质的聚集状态也有所不同，常见的聚集状态有气态、液态和固态。

2-2 理想气体状态方程式

在玻义耳、查理等气体定律的基础上可导出以下关系式：

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-1)$$

由式(1-1)出发，还可导出联系 P 、 V 、 T 和物质的量 n 的四个变量的气态方程式

$$pV = nRT \quad (1-2)$$

我们将严格服从式(1-1)或式(1-2)的气体称为理想气体。所以式(1-1)与(1-2)称为理想气体状态方程式。

2-3 关于理想气体状态方程式的几点说明

1. 尽管式(1-1)、(1-2)仅适用于理想气体,但通常,特别是在低压和温度较高的情况下,实际气体可以认为近似于理想气体,因此一般条件下理想气体状态方程式可应用于实际气体的计算。

2. 式(1-2)中的 R 称为摩尔气体常数。其物理意义是:一摩尔理想气体的 pV/T 值为 R 。 R 的数值随 p 和 V 的单位不同而不同,根据 SI,最常用者为 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3. 理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 既适用于单组分气体、混合气体,也适用于混合气体中每一组分。在不同的情况下应用该式时应注意 p 、 V 和 n 的具体含义。

2-4 分压定律

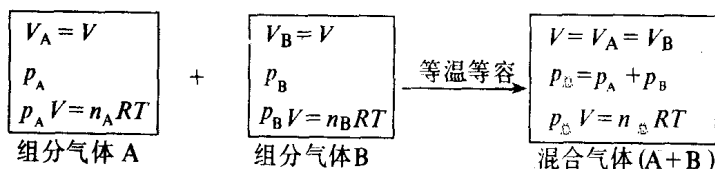
1. 分压和分压定律

由于气体能够均匀地分布于整个容器中,因此容器中混合气体的每一个组分就象单独存在的气体一样,占据与混合气体相同的体积。我们将在恒温时,各组分气体占据与混合气体相同体积时对容器产生的压力称为该组分气体的分压。

道尔顿分压定律是指混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和,其表达式为:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + \cdots + p_N \quad (1-3)$$

气体 A 和气体 B 在等温等容条件下混合:



由上图左边可知: $V = \frac{n_A}{p_A} RT$ (或 $V = \frac{n_B}{p_B} RT$)

由上图右边可知: $V = \frac{n_{\text{总}}}{p_{\text{总}}} RT$

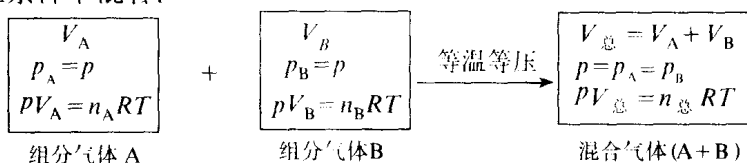
上两式相等可得: $p_A = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} \cdot p_{\text{总}} = x_A \cdot p_{\text{总}}$ (1-4)

(或 $p_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} p_{\text{总}} = x_B \cdot p_{\text{总}}$)

式中 $x_A = \frac{n_A}{n_{\text{总}}}$ (或 $x_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}}$) 称为摩尔分数。

2. 分体积与体积分数

分体积是指该组分气体产生与混合气体相同压力时的体积。此概念可理解为将混合气体中的某组分气体汇集在一起产生与混合气体具有相同压力时所占据的体积。气体 A 和气体 B 在等温等压条件下混合:



由上图左边可知: $p = \frac{n_A}{V_A} RT$ (或 $p = \frac{n_B}{V_B} RT$)

由上图右边可知: $p = \frac{n_{\text{总}}}{V_{\text{总}}} RT$

上两式相等可得: $V_A = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} V_{\text{总}}$ $V_{\text{总}} = x_A V_{\text{总}}$ (1-5)

(或 $V_B = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} V_{\text{总}} = x_B V_{\text{总}}$)

$x_A = \frac{V_A}{V_{\text{总}}}$ (或 $x_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$) (1-5)'

即混合气体中某组分的摩尔分数等于该组分气体的分体积与混合气体的总体积之比。我们将 $V_A/V_{\text{总}}$ (或 $V_B/V_{\text{总}}$) 称为组分 A 的体

积分数(或组分 B 的体积分数)。结合式(1-4)和(1-5)可知混合气体中每一组分的分压等于总压与体积分数的乘积,即

$$p_i = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \cdot p_{\text{总}} \quad (1-6)$$

在实际工作中往往由于直接求各组分的摩尔分数有困难,人们常用气体分析法测得某组分的体积分数。由式(1-6)可计算出某组分的分压。

§3 例题分析

$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ 和 $pV = nRT$ 是有关气体运算中的重要公式。前式主要应用于一定量气体发生物理状态变化的计算,后式主要用在没有状态变化的场合中。

例 1 将 2.30g XeF_4 气体在 90 °C 时通入体积为 3.00dm³ 的真空容器中。该气体的压力是多少?

解 本题仅涉及一种状态,故应用 $pV = nRT$ 式计算。

已知 $V = 3.00\text{dm}^3$, $T = 273 + 90 = 363\text{K}$, $n = \frac{G}{M} = \frac{2.30}{207.3} = 0.0111\text{mol}$ 。

$$\text{所以 } p = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{0.0111 \times 8.314 \times 363}{3.00} \right) \text{kPa} = 11.2\text{ kPa}$$

有关气体问题的计算中,有时可根据题目的不同要求,将公式 $pV = nRT$ 改换形式:

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

$$pM = \frac{G}{V} RT = \rho RT \text{ 或 } M = \frac{G}{V} \frac{RT}{p} = \frac{\rho RT}{p}$$

式中 G —— 气体的质量(g);

M —— 气体的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

ρ —— 气体的密度($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

例 2 将 0.495g 的氯仿气体试样收集在体积为 127cm^3 的烧瓶中, 98°C 时瓶中气体压力为 100.5kPa 。试计算氯仿的摩尔质量

$$\text{解: } M = \frac{GRT}{V\rho} = \left(\frac{0.495 \times 8.314 \times (273 + 98)}{(127/1000) \times 100.5} \right) \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 120 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即氯仿的摩尔质量为 $120\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

注意: 该题还可有另一种解法, 即先利用 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ 式求得 0°C 、 101.3kPa 条件下氯仿的体积 V , 然后用所得之体积值除以 0°C 、 101.3kPa 条件下 1mol 气体的体积 22.4dm^3 , 可得 0.495g 氯仿气体的物质的量 n 。而 $n = \frac{G}{M}$, 所以 M 便可求知。显然这种方法不如上法简便。

例 3 一温度为 25°C 、大气压力为 100.0kPa 的条件下, 实验室用排水集气法收集 350cm^3 氧气。已知 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.2kPa 。求:

(1) 试样中氧气的分压。

(2) 在 101.3kPa 、 0°C 时干燥氧气的体积。

解: (1) 因为排水集气法收集的气体中含有水蒸气, 根据分压定律知试样中氧气的分压为

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{总}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = (100.0 - 3.2)\text{kPa} = 96.8\text{kPa}$$

故试样中氧气的分压为 96.8kPa 。

(2) 根据题给条件, 利用 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ 式可求 101.3kPa 、 0°C 条件下干燥氧气的体积为

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} = \left(\frac{96.8 \times 0.350 \times 273}{101.3 \times 298} \right) \text{dm}^3 = 0.306\text{dm}^3$$

§4 自学检查题

4-1 是非题

[] 1. 1mol 理想气体都含有 6.023×10^{23} 个分子。并占有 22.4dm^3 的体积。

[] 2. 某容器中气体的密度越大, 则压力越大。

[] 3. 在两个压力相同的容器中, 容器体积大的所含有的气体分子数多。

[] 4. 在一定温度下, 气体体积越大, 则压力越小。

[] 5. 混合气体中各组分气体的体积分数若相等, 则各气体的分压也必相等。

4-2 选择题

[] 1. 摩尔气体常数 R 的数值和单位取决于

- (1) 压力的单位。 (2) 体积的单位。
- (3) 压力和体积的单位。

[] 2. 理想气体状态方程式适用于

- (1) 高压、低温。 (2) 高压、高温。
- (3) 低压、低温。 (4) 低压、高温。

[] 3. 理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 应用于混合气体某一组分 A 的计算, 当 $V = V_{\text{总}}$ 时, p 应是

(1) 总压。 (2) A 气体的分压。 (3) 另一组分的分压。

[] 4. 理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 应用于混合气体某一组分 A 的计算, 当 $p = p_A$ 时, V 应是

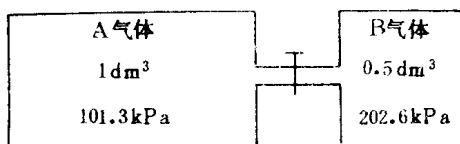
(1) 总体积。 (2) 组分 A 的分体积。 (3) 另一组分的分体积。

[] 5. 等温等容条件下, 混合气体某组分 A 的摩尔分数 x_A

与 $p_A/p_{\text{总}}$ 的关系在数值上

(1) 成正比。 (2) 相等。 (3) 不相等也不成正比。

[] 6. 两个用旋转活塞隔开的等温容器分别装有气体 A 和 B, 它们的体积和压力如下图所示:



在恒温条件下使两个容器相通, 则混合气体的总压力为:

(1) 303.9 kPa (2) 152.0 kPa (3) 135.1 kPa

[] 7. 气体 A 和 B 按题 6 图所示的方式混合后, 气体 A 的分压 p_A 为

(1) 101.3 kPa (2) 50.7 kPa (3) 67.5 kPa

[] 8. 气体 A 和 B 按题 6 图所示的方式混合后, 气体 A 的分体积 V_A 为

(1) 1 dm³ (2) 0.75 dm³ (3) 1.5 dm³

[] 9. 混合气体中某组分 A 的摩尔分数 $n_A/n_{\text{总}}$ 与体积分数 $V_A/V_{\text{总}}$ 相等的条件是

(1) 等温、等压。 (2) 不等温、不等压。

(3) 等温、不等压。 (4) 不等温、等压。

[] 10. 含有 H_2 、 CO 、 H_2O 、 CO_2 各 1 g 的混合气体中, 各组分分压大小的顺序为

(1) $p_{H_2} > p_{H_2O} > p_{CO} > p_{CO_2}$ (2) $p_{CO_2} > p_{H_2O} > p_{CO} > p_{H_2}$ 。

(3) $p_{CO_2} > p_{CO} > p_{H_2O} > p_{H_2}$ 。

4-3 问答题

当混合气体的量一定时, 试回答下列问题:

1. 恒压下, 温度变化时, 气体各组分的体积百分数是否变化?

2. 恒温下, 总压变化时, 气体各组分的分压是否变化?
3. 恒温下, 体积变化时, 气体各组分的摩尔分数是否变化?

4-4 计算题

1. 0°C 时, 20.0dm^3 的容器中装有 15.0g 的 CO_2 气体。试求该气体的压力。

2. 由 NH_4NO_2 分解制氮气, 在 23°C 、 95.53kPa 下用排水集气法收集到 57.5cm^3 氮气, 已知 23°C 时水的饱和蒸气压为 2.81kPa 。试计算氮气的分压以及经干燥后氮气的体积。

§5 自学检查题答案

5-1 是非题

1. ($\times$); 2. ($\checkmark$); 3. ($\times$); 4. ($\times$); 5. ($\checkmark$)

5-2 选择题

1. (3); 2. (4); 3. (2); 4. (1); 5. (2)
6. (3); 7. (3); 8. (2); 9. (1); 10. (1)

5-3 问答题

1. 不变。
2. 变化。
3. 不变。

5-4 计算题

1. 38.7kPa
2. (1) 92.7kPa
(2) 55.8cm^3

第二章 化学反应热效应

§1 学 习 要 求

本章主要讨论化学反应过程中的热量变化,同时也为反应速度和化学平衡等章节准备知识。本章的学习要求是:

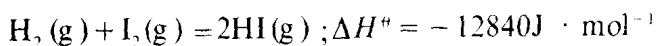
1. 学会书写热化学反应方程式并明确热化学反应方程式所代表的意义。
2. 掌握盖斯定律的内容并能根据热化学反应式之间的关系计算反应热效应。
3. 熟练掌握由生成热计算反应热效应的方法。

§2 内 容 提 要

2-1 反应热效应

在一定温度下,化学反应进行的过程中放出(或吸收)的热量称为反应的热效应或反应热。反应热效应除与反应物和产物的量及物质的聚集状态有关外,还与反应时的温度、压力等因素有关。所以在热化学反应方程式中需注明物质的聚集状态、温度和压力,并且方程式中化学式前的系数仅为参加反应的物质的量,不是分子数,因此允许使用分数作系数。

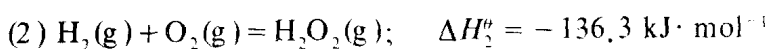
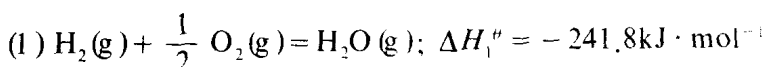
应该注意到,热化学方程式都是表示一个已经完成的反应,例如在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 101.3 kPa 下



这表示在该条件下 $1\text{molH}_2(\text{g})$ 与 $1\text{molI}_2(\text{g})$ 完全反应生成 $2\text{molHI}(\text{g})$ 时放热 12840J 。实际上若将 $1\text{molH}_2(\text{g})$ 与 $1\text{molI}_2(\text{g})$ 混合, 并不会放出 12840J 热量。这是由于反应进行到一定程度就停止了, 有一部分氢气和碘蒸气剩余下来并没有发生反应。

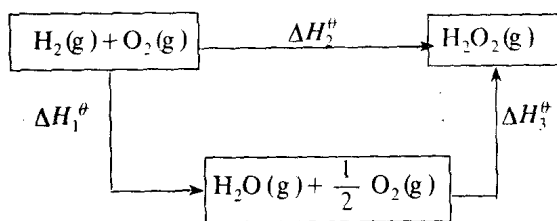
2-2 盖斯定律

反应的热效应只与化学反应的始态和终态有关, 而与反应的途径无关。或者说不管化学反应是一步完成的, 还是分几步完成的, 该反应的热效应相同。这就是著名的盖斯定律。例如, 101.3 kPa , 25°C 时,



求反应 (3) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 的 ΔH_3^θ :

解法一: 由 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 生成 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 可设想有两条途径:

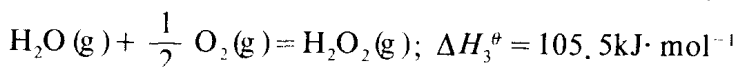
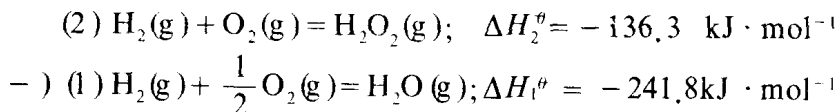


一条是由 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 一步直接生成 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$; 另一条是 $\text{H}_2(\text{g})$

和 $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 先生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 然后 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 再生成 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 。根据盖斯定律这三个热效应之间的关系为: $\Delta H_2^\theta = \Delta H_1^\theta + \Delta H_3^\theta$ 。所以 $\Delta H_3^\theta = \Delta H_2^\theta - \Delta H_1^\theta = [-136.3 - (-241.8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 105.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解法二: 利用热化学方程式之间的关系进行代数运算, 即

利用(2)式减(1)式得:



由此可见,热化学反应方程式之间的关系如同代数方程式的运算一样,可以相加减、移项、合并同类项、方程两边同乘或同除某一数值等等。但在运算时应注意除了有关方程的温度、压力等条件相同以外,当相同物质合并时还应注意该种物质的存在形态相同。本方法的实质仍是根据盖斯定律。

2-3 由生成热计算反应热效应

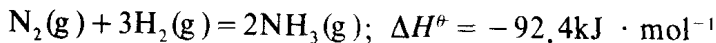
在 101.325kPa 下,由稳定单质生成一摩尔某物质时反应的热效应称为该物质的标准生成热。并以符号 ΔH_f^θ 表示(上标“ θ ”表示标准态)。根据盖斯定律可知,化学反应的热效应等于生成物的生成热之和减去反应物的生成热之和。即

$$\Delta H^\theta = \sum \Delta H_{f, \text{生成物}}^\theta - \sum \Delta H_{f, \text{反应物}}^\theta$$

§3 例题分析

反应热效应的数值与化学反应方程式的写法有关,在计算中应予以注意。

例 1 已知 298K、101.3kPa 下,



求: (1) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ 的 ΔH_1^θ 。

