

大学基础化学自学丛书

无机化学

(上)

杨德壬 朱福森 赵泓 林纪筠



大学基础化学自学丛书

无机化学

(上)

杨德壬 朱福森 赵 泓 林纪筠

上海科学技术出版社

大学基础化学自学丛书

无机化学

(上)

杨德壬 朱福森 赵泓 林纪筠

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

兵书书店上海发行所发行 无锡县人民印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.125 字数 200,000

1982年5月第1版 1982年5月第1次印刷

印数: 1-52,000

统一书号: 13119·932 定价: (科四) 0.85 元

序 言

我们伟大的祖国,为了尽早实现四个现代化的宏伟大业,需要造就大批又红又专的、具有高度文化修养和现代科学知识的工业大军、农业大军、科技大军、文化大军和国防大军。这是一项摆在全体人民面前的极为艰巨的任务。人才的培养,基础在教育。然而,目前我国每年只可能吸收很小一部分中学毕业生进入高等院校深造,大批已经走上或将要走上各种工作岗位的千千万万青年人,都迫切要求学习现代科学基础知识,以适应新时期新长征的需要。所以,在办好高等院校的同时,还应尽量为那些不能升入大学或无法离职进入大学的青年提供良好的业余学习条件。为此,上海科学技术出版社编辑出版《大学基础数学自学丛书》,《大学基础物理自学丛书》和《大学基础化学自学丛书》。

《大学基础化学自学丛书》由我们负责主编,由华东师范大学、上海师范学院、杭州大学和扬州师范学院等化学系有关教师执笔编写。包括《无机化学》、《有机化学》、《分析化学》和《物理化学》等共四种,无机化学分上、中、下三册,分析化学、有机化学、物理化学各分上、下两册。可供具有相当于高中文化程度、有志于自学大学化学课程的广大读者使用。

本《丛书》是一套大学基础课的自学读物,与中学程度的《数理化自学丛书》相衔接。为了使自学读者在没有教师讲课的条件下读懂、学好,其内容选取和编排不同于一般的大学课本。文字叙述用讲课的形式书写;概念引入尽量从具体的、通

俗的地方入手，逐步深入；内容安排抓住重点，讲深讲透。为了对读者解题有所启发，巩固所学的基础知识等，文中列举有较多的例题；凡估计读者容易发生困难的地方，尽量给予必要的分析。习题、例题均按章分节安排，书后附有习题答案。每册之前都有编者的话，指导读者自学全书。总之，想尽可能减少自学中的困难。

自学，时间总比在校学习紧得多，要自学有成就，没有什么“诀窍”，如果有的话，那就是“多思考，多练习，持之以恒”。

学习必须从自己实际水平出发，学每本书要有一定的基础。选读顺序可根据“编者的话”的指导进行。有志者，事竟成。希望广大读者循序渐进、锲而不舍地学习。愿大家努力学好。

化学是一门实验科学。单从书本自学有一定的局限性，希望读者利用一切可能的机会做些化学实验，这样，将有助于正确理解所学的内容和掌握一些基本实验技能。

《丛书》编审过程中有顾可权、汪葆浚、周洵钧、朱榆良、毛志翔、周志浩、谢高阳等同志参加了提纲、样稿的讨论，并提供了宝贵的意见；编撰者和审稿人为《丛书》付出了辛勤的劳动，谨此一并致谢。

由于《丛书》编写和出版的时间仓促，难免有缺点和错误，希望读者不吝赐教！

华东师范大学

夏炎

1981年4月

编者的话

无机化学是化学专业的重要基础课之一。本书根据这套自学丛书总的编写原则，并参照当前国内理科无机化学课程的水平进行编写。

学习无机化学的任务，是掌握无机化学反应的基础理论、化学原理，用以认识重要元素及其化合物的性质及变化规律，并为进一步学习化学专业的其他课程打下基础。

本书分上、中、下三册出版。上、中册是理论与原理部分，主要内容包括结构(原子、分子与晶体)与元素周期律理论、平衡原理(化学平衡、溶液中离子平衡、沉淀平衡等)以及络合物、氧化还原等基本理论。另外，从能量特征探讨化学反应，已成为近年来无机化学教学内容更新的一种趋势。因此，本书编写了“化学反应中的能量变化(第二章)”及“反应自发性与化学平衡(第十一章)”两章。虽然这两章内容中使用了化学热力学中一些术语(如焓、自由能等)，但并非是物理化学中热力学内容的系统阐述，而只是用作加深或补充理解无机化学反应事实的工具。在本书下册，还将适当应用这些概念阐述元素化合物的一些性质。

描述共价键的分子轨道理论和络合物的配位体场理论，是近年来逐步反映到无机化学教材中的新内容，自学时会有一定困难，但若只作一般了解，亦不致妨碍对其他章节内容的理解。

本书下册将按周期系中 p 、 s 、 d 、 f 各区元素进行讨论。

为便于自学,将加强对各区通性的叙述,并力图应用上册理论阐明事实和规律。另外,考虑到自学特点,本书下册不拟写成元素化合物知识的详尽参考资料,故选材时不求完整,力避繁琐,而做到求其简要,突出重点。

本书在编写方法上,注意到详难略易,对重点和难点内容均作详细讨论,并增加实例分析和插图。文字上力求深入浅出。每节后附有针对性习题。每章末附有内容小结及综合性习题。习题附有答案,便于自学校对,对难题还作了提示。

本书由上海师范学院杨德壬、朱福森和华东师范大学赵泓、林纪筠等同志参加编写,并由杨德壬统稿。另外,上、中册还承华东师范大学朱榆良教授、华东化工学院周志浩副教授和复旦大学谢高阳副教授审阅。下册经朱榆良教授审阅。

本书共分二十章,其中第一、四、六、十九、二十章由朱福森编写,第二、七、八、十一、十二、十三、十四、十五章由杨德壬编写,第三、九、十六、十七章由赵泓编写,第五、十、十八章由林纪筠编写。

限于水平和时间,书中必定存在不少缺点和错误,特别是对大学自学课本的编写更缺少经验,热诚希望读者及同行提出批评和建议。

编 写 者

1981年4月

目 录

序言

编者的话

第一章 气体 水 溶液

§ 1-1 气体	2	§ 1-4 溶液的浓度	41
一、理想气体状态方程式	2	一、重量摩尔浓度	41
二、气体的分压定律	7	二、摩尔分数	41
§ 1-2 水	14	§ 1-5 稀溶液的通性	47
一、水的三态	15	一、溶液的蒸气压	47
二、水的物态图(相图)	21	二、溶液的沸点和凝固点	50
§ 1-3 溶液的一般概念	27	三、渗透压	54
一、溶解过程	27	四、依数性	57
二、溶解度和溶解平衡	28	五、利用依数性测定物质的	
三、温度对溶解度的影响	29	分子量	58
四、压力对气体溶解度的影		本章小结	61
响——亨利定律	35	本章总习题	64

第二章 化学反应中的能量变化

§ 2-1 内能、功与热量	68	过程热效应	74
一、能量转化与守恒定律	68	三、内能是状态函数	76
二、能量变化的两种形式		四、另一个状态函数——焓	
——作功与热量传递		78
.....	69	§ 2-3 常见的几种热效应	81
2-2 内能和焓都是状态函数		一、热化学方程式	81
.....	72	二、生成热	84
一、热力学第一定律	72	三、离子水合热	86
二、恒容过程热效应和恒压		四、溶解热	87

§ 2-4 化学反应中的键能变化	89	三、从生成热求反应热.....	95
§ 2-5 有关热化学的一些计算	93	四、从反应热求生成热.....	96
一、盖斯定律.....	93	五、键能与反应热的相互求算	98
二、从反应热求反应热.....	94	本章小结	101
		本章总习题	104

第三章 化学反应速度和化学平衡

§ 3-1 化学反应速度	108	一、化学反应的可逆性和化 学平衡.....	137
一、反应速度的表示法.....	108	二、平衡常数.....	139
二、平均速度和瞬时速度...	110	三、有关平衡常数的计算...	144
§ 3-2 影响反应速度的因素 ...	113	§ 3-5 化学平衡的移动	149
一、浓度对反应速度的影响	113	一、浓度对化学平衡的影响	150
二、温度对反应速度的影响	121	二、总压力对化学平衡的影 响.....	152
三、催化剂对反应速度的影 响.....	122	三、温度对化学平衡的影响	159
§ 3-3 反应速度理论	126	四、催化剂与化学平衡.....	162
一、有效碰撞理论——活化 分子和活化能.....	126	五、勒夏忒列原理.....	163
二、过渡状态理论和反应的 热效应.....	129	§ 3-6 化学反应速度与化学平 衡的应用	165
三、有效碰撞理论和影响反 应速度的因素.....	132	本章小结.....	167
§ 3-4 化学平衡	137	本章总习题.....	170

第四章 弱电解质的离子平衡

§ 4-1 水的自偶电离	175	§ 4-2 弱电解质的电离平衡 ...	184
一、水的电离平衡和自偶电 离常数.....	175	一、强电解质和弱电解质...	184
二、水溶液的酸碱性.....	178	二、用质量作用定律处理电 离平衡.....	185
三、水溶液的酸碱度和 pH	179	三、电离平衡的计算.....	188
		四、同离子效应.....	194

§ 4-3 强电解质理论	199	碱性	213
一、强电解质在溶液中的状况	199	二、水解平衡	216
二、活度和活度系数	201	§ 4-6 酸碱的质子理论	225
三、盐效应	203	一、酸碱质子理论的基本要点	226
§ 4-4 缓冲溶液	204	二、酸碱反应和酸碱平衡	228
一、缓冲溶液的意义	205	三、酸、碱的强度	231
二、缓冲作用的机理	206	本章小结	236
§ 4-5 盐类的水解	213	本章总习题	239
一、盐的水解和盐溶液的酸			

第五章 沉淀反应

§ 5-1 溶度积	241	五、分步沉淀	259
一、溶度积	241	六、沉淀的转化	261
二、溶度积和溶解度的相互关系	244	§ 5-3 沉淀反应的某些应用	264
§ 5-2 沉淀-溶解平衡	247	一、利用氢氧化物的难溶性除杂质离子	264
一、溶度积规则	248	二、利用硫化物溶度积差别分离金属离子	266
二、同离子效应与盐效应	250	本章小结	268
三、沉淀的生成	254	本章总习题	271
四、沉淀的溶解	257		
习题答案	273		
附录一 弱酸、弱碱的电离常数	279		
附录二 溶度积常数	280		

气体 水 溶液

物质有三种最基本的聚集状态(又称物态),那就是气态、液态和固态。例如在通常条件下,氮气、氧气、二氧化碳等以气态存在,水、酒精、硫酸等为液态,而盐类和绝大多数碱和金属则为固态。

三种物态在物理性质上有明显的差别。例如,固态物质具有一定的形状,而气态、液态物质的形状则随容器而异。又如,固态和液态物质在一定温度下有一定的体积,而气态物质则总是充满全部容器的空间。

物质的聚集状态是由构成物质的微观质点(分子、离子、原子)的运动状况决定的。如果微观质点的运动很剧烈,而质点间的吸引力又很弱,就表现为气态。正是由于质点的运动强度(反映了质点分离的倾向)远较吸引为大,质点可以毫无约束地运动,故气态物质没有固定的形状和体积。反之,若质点间的吸引力很强,而运动的强度很弱,则表现为固态。在这种情况下,物质的质点除了在原位置作振动外,完全失去了行动的自由,因此每一质点的位置都是固定的,这就是表现为形状和体积固定不变。若质点的运动强度和吸引强度介于上述两种状态之间,则表现为液态。处于这种状态的质点,其相对位置虽然可以改变,但质点的运动强度尚不足以克服质点间的吸引而远离,因此液态物质的形状虽然可变,但体积却是固定的。

质点运动的强度与温度有关。温度升高,运动强度增大。

因此升温有利于固态向液态和液态向气态转化。质点间的吸引与质点间的距离有关。距离短引力大，距离大则引力小。加压能使质点间的距离缩短，因此，一般对气体液化和液体凝固有利。

在物质的聚集状态中，我们将着重研讨气体的一些特性和三态的转化，并在此基础上讨论溶液的一些特性。

§ 1-1 气 体

一、理想气体状态方程式

1. 有关理想气体，中学阶段已经学过了以下一些规律：

(1) 波义耳(Boyle)定律 一定量气体，在恒温下的体积与压力成反比。即

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_3 V_3 \dots = \text{恒量}$$

(2) 盖·吕萨克(Gay-Lussac)定律 一定量的气体，在恒压下其体积与绝对温度成正比。即

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \dots = \text{恒量}$$

(3) 查理(Charles)定律 一定量气体，在恒容下其压力与绝对温度成正比。即

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_3}{T_3} \dots = \text{恒量}$$

(4) 亚佛加德罗(Avogadro)定律 同温同压下，同体积的各种气体，含有相同数目的分子(即气体的摩尔数相同)。

将前三个定律中的任意两个进行组合，即可导出以下的关系式：

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} \dots = \text{恒量} \quad (1-1)$$

这就是理想气体状态方程式。由此方程式出发，还可导出联系 P 、 V 、 T 与 n (气体的摩尔数) 四个变量的气态方程式，从而使气体的某些计算更为方便。

设有理想气体 n 摩尔。它在状态变化中，必定服从下式：

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

式中 P_0 、 V_0 、 T_0 分别代表 n 摩尔气体在标准状况下的压力、体积和绝对温度， P 、 V 和 T 则分别代表该气体在任意条件下的压力、体积和绝对温度。根据亚佛加德罗定律，不管是什么气体，其标准状况下的体积必为气体的摩尔体积 (\bar{V}_0) 与 n 的乘积：

$$V_0 = n\bar{V}_0$$

将其代入上式则得到：

$$\frac{P_0 n\bar{V}_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

由于该式左方的 P_0 、 \bar{V}_0 和 T_0 均为常数，故 $\frac{P_0 \bar{V}_0}{T_0}$ 亦为常数。

若以符号“ R ”代表此常数，则

$$nR = \frac{PV}{T} \quad \text{或} \quad PV = nRT \quad (1-2)$$

式(1-2)即为理想气体状态方程式的又一形式。它反映了 P 、 V 、 T 和气体摩尔数 n 之间的内在联系。可以认为：式(1-1)是本节开始时述及的前三个理想气体定律的综合表达形式，而式(1-2)则是四个理想气体定律的综合表达形式。

2. 对于理想气体状态方程式，有两点说明：

(1) 理想气体状态方程式的适用范围 式(1-1)和(1-2)仅适用于理想气体。虽然真正的理想气体并不存在，然而在通常条件下，特别在低压和温度不太低的情况下一般气体的行

为比较接近于理想气体。因此用理想气体状态方程式进行计算,结果是比较满意的(误差一般不超过2%)。

但是,在低温和高压条件下的实际气体,其行为与理想气体的差距就增大,而且温度愈低和压力愈大,则偏差也愈大。表1-1中的数据反映了增压时偏差增大的情况。

表1-1 0°C及1大气压下的1升氮气压缩时的情况

P (大气压)	V (实验值) (升)	V (计算值) (升)	偏 差
1	1.000	1.000	0
100	0.009941	0.01	-0.59%
200	0.005242	0.005	+4.8 %
500	0.00278	0.002	+39 %
1000	0.0020685	0.001	+107 %

可见,我们应该绝对避免在低温和高压下使用这两个方程式,否则计算的结果会有很大的误差。

(2) 通用气体常数 式(1-2)中的“ R ”,适用于任何的理想气体,故称为通用气体常数。它的物理意义是1摩尔理想气体的“ $\frac{PV}{T}$ ”值。显然,其数值因 P 和 V 使用的单位不同而异。现把不同单位的 R 值计算如下:

当 P 用大气压为单位, V 用升做单位时,

$$R = \frac{P_0 \bar{V}_0}{T_0} = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.08206 \text{ 大气压} \cdot \text{升/度} \cdot \text{摩尔}$$

在一般计算中, R 值用0.082就足够了。

当 P 用大气压, V 用毫升为单位时,

$$R = \frac{P_0 \bar{V}_0}{T_0} = \frac{1 \times 22400}{273} = 82.06 \text{ 大气压} \cdot \text{毫升/度} \cdot \text{摩尔}$$

通用气体常数在热力学中还可使用其他单位来表示,将在

有关章节再作介绍。

理想气体状态方程式(1-1)和(1-2)是气体运算中的重要公式。式(1-1)主要应用于一定量气体发生物理状态变化时的计算中。这种演算在中学物理中练习得较多,这里不再举例。式(1-2)主要应用在没有状态变化的场合中。只要四个变量(P 、 V 、 T 、 n)中已知其任意三个,就可运用此式算出另一未知变量。计算时特别要注意的是“ R ”值必需与 P 、 V 的单位相对应。

【例1】在 25°C 时,体积为1升的容器内,充入氧气32克,问容器内的压力为多少?

解:已知 $V=1$ 升, $T=273+25=298\text{ K}$

$$n = \frac{32}{16 \times 2} = 1 \text{ 摩尔}$$

将上述数据代入式(1-2):

$$P \times 1 = 1 \times 0.082 \times 298$$

解之,得

$$P = 24.46 \text{ 大气压}$$

【例2】假定三氯甲烷(CHCl_3)蒸气为理想气体,求其蒸气50.00克在 100°C 及740毫米汞柱时的体积。

解:已知 $P=740/760$ 大气压, $T=273+100=373\text{ K}$,

$$n = \frac{50.00}{12+1+35.5 \times 3} = 0.418 \text{ 摩尔}$$

则

$$\frac{740}{760} \times V = 0.418 \times 0.082 \times 373$$

$$V = 13.15 \text{ 升}$$

【例3】今有一台每小时能生产6000米³氧气(标准状况)的制氧机,问:(1)每天可生产氧气多少吨?(2)这台制氧机生产的氧气,在 27°C 时每小时可充氧气钢瓶(容积为20升,充至100大气压)若干个?

解：(1) 先计算每小时生产氧气的质量：

已知 $V = 6000 \text{ 米}^3 = 6000000 \text{ 升}$, $P = 1 \text{ 大气压}$,

$$T = 273 \text{ K}$$

将这些数据代入式(1-2)：

$$1 \times 6000000 = n \times 0.082 \times 273$$

解之，得：

$$n = 268000 \text{ 摩尔} = 268 \text{ 公斤摩尔} = 0.268 \text{ 吨摩尔}$$

其质量 W_1 为： $W_1 = 0.268 \times 32 = 8.576 \text{ 吨}$

故每天生产氧气的数量 W_2 为：

$$W_2 = 8.576 \times 24 = 205.8 \text{ 吨}$$

(2) 先计算充 1 个钢瓶需多少氧气。

已知 $P = 100 \text{ 大气压}$, $V = 20 \text{ 升}$, $T = 273 + 27 = 300 \text{ K}$ 。

代入式(1-2)，得：

$$100 \times 20 = n \times 0.082 \times 300$$

$$n = 81.3 \text{ 摩尔}$$

由前面计算，已知该制氧机每小时可生产氧气 268000 摩尔，故每小时可充钢瓶的个数为：

$$\frac{268000}{81.3} = 3296 \text{ 个}$$

即可充 3300 瓶左右。这个计算是近似的，因为钢瓶中气压较大，用理想气体方程式进行计算有较大的误差。

【例 4】 今有一种碳氢化合物，其蒸气在 100°C 及 760 毫米汞柱时的密度为 2.550 克/升。另由化学分析测得该物质内碳原子与氢原子数之比为 1:1。求此化合物的分子式。

解：已知该碳氢化合物的最简式为 CH，为确定其分子式，关键在于求得该化合物的分子量。今设该化合物的分子量为 M 。根据题意， $P = 760 \text{ 毫米汞柱} = 1 \text{ 大气压}$, $V = 1 \text{ 升}$,

$T = 273 + 100 = 373 \text{ K}$, $n = \frac{2.550}{M}$ 。代入式(1-2), 得:

$$1 \times 1 = \frac{2.550}{M} \times 0.082 \times 373$$

$$M = 77.99 \approx 78$$

故 $\frac{(\text{CH})_x}{\text{CH}} = \frac{78}{12+1} = 6$

故该碳氢化合物的分子式为 C_6H_6 。

二、气体的分压定律

在日常生活或化工生产上遇到的气体,常常是混合气体。气体的分压定律就是反映混合气体行为的一种规律。在叙述此项规律以前,先介绍一些有关混合气体的基本概念。

混合气体是指含有两种或两种以上成分的气体混合物。在各种气体之间没有化学反应的情况下,每一种成分称为“组分”。例如,空气是由氮气、氧气、氩气、二氧化碳等组成的混合气体,其中氮气、氧气、氩气……都称为组分。我们知道,气体的压力是大量气体分子不断对器壁碰撞的结果。混合气体中既然有两种或两种以上的分子存在,则其压力必然是由各组分的分子对器壁碰撞的总结果。也就是说,在混合气体的压力中,每一个组分都作出了一份贡献。而每一组分的贡献,即该组分的分子对器壁碰撞产生的压力称为分压力,简称分压。例如,空气的压力是氮气、氧气、氩气、二氧化碳等分子运动的总结果,而总压力中由氮气分子碰撞所产生的部分称为氮气的分压,氧气分子贡献的部分称为氧气的分压等等。与分压力相对应的一个概念是“分体积”,它是指混合气体中,每一气体组分所占的体积,其实质是,各组分以混合气体相同的压力单独存在时所占的体积。例如,空气中含五分之四氮气和五分之一氧气(不计其中的微量组分),则在5升空气中,氮气