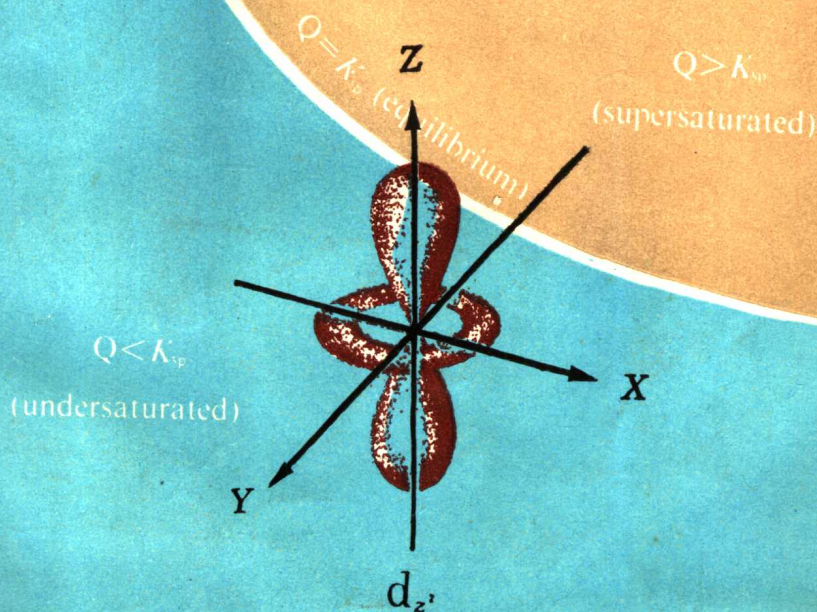


大专无机化学

石锦文 陈培德 苏小云 编



华东化工学院出版社

大 专 无 机 化 学

石锦文 陈培德 苏小云 编

华东化工学院出版社

(沪)新登字 208 号

大专无机化学

Dazhuan Wuji Huaxue

石锦文 陈培德 苏小云 编

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 11.375 插页 1 字数 304 千字

1992 年 5 月第 1 版 1992 年 5 月第 1 次印刷

印数 1-6000 册

ISBN 7-5628-0181-9/O·23 定价: 3.65 元

内 容 提 要

本书共十章, 内容包括化学基本原理、物质结构基本知识、元素及其化合物性质和应用三大部分。为了拓宽学生知识面, 因此编入了介绍某些无机废气废水的防治和处理的内容。

本书是根据《高等工程专科学校无机化学教学大纲》的要求而编写的, 并注意专科教学特点, 力求做到精简明了, 理论联系实际、针对性强, 便于自学。

本书可作为化工、冶金、轻工、纺织、材料、环保等大专各专业的教材, 也可作为职工大专班的化学教学用书及自学课本。

前 言

近年来,我国高校无机化学教材建设呈现出一片繁荣的局面,已相继出版了多种版本的教材,对于促进教学改革、提高教学质量起了推动作用。但是已出版的教材中,面向本科的较多,而适用于大专的较少。随着教育改革的深化和社会发展的需要,许多高等工业院校在招收本科生的同时还兼收大专生。本教材正是在这一教学发展形势下组织编写的,并在教学实践中经过6年试用、两度修改而成。本书的指导思想和编写意图如下:

一、体现专科特点,适应不同教学层次要求

本教材的内容以确保达到《高等工程专科学校无机化学课程教学基本要求》,也考虑了培养工程技术应用人才所需要的整体知识结构和能力结构,以及与有关后继课程的衔接,因此本教材体现了专科特点。同时为了使本教材能适应不同专业的要求,在编写时对某些化学原理、物质结构和元素化学内容作了适当的拓宽,本书标题上角打“①”的内容系参考资料。

二、注意理论联系实际,加强能力培养

本书充分注意专科无机化学课程的地位、作用和任务。除了重视化学原理、物质结构知识与元素化合物的性质和反应之间的联系,还注意与化工生产实际和“三废”治理相联系,以培养学生分析问题和解决问题的能力。

三、注意与中学化学课程的衔接,便于读者自学

本书在编写过程中,注意及时了解中学现行教育改革动态,努力与中学化学教育相衔接。行文力求准确简明,易读易懂,图表配合得当,便于读者自学。

此外,在本书中所有的物理量都采用了《中华人民共和国法定计量单位》。有关数据基本上都取自J. A. Dean所编的 *Lange's Handbook of Chemistry*,并进行了必要的换算。

本书可作为高等工程专科学校化工、轻工、材料、冶金、环保、

纺织等各类专业的化学基础课教材，也可作为相应专业成人教育的同类教材，并可供大专院校有关师生及化工工程技术人员参考。

本书由石锦文(撰写第9、10章)、陈培德(撰写第3、4、5、8章)、苏小云(撰写第1、2、6、7章)共同编写，由石锦文统稿。

杨炳良教授审阅本书，并提出了许多宝贵的意见。在此谨致以衷心的感谢。

限于水平，如有不妥之处，恳请同行和读者批评指正。

编者

目 录

1 气体	1
1.1 气体的一般性质和理想气体方程式	1
1.2 混合气体和分压定律	5
习题.....	9
2 水和溶液	11
2.1 水及其重要物理性质	11
2.2 溶液	16
2.3 稀溶液的性质	26
习题.....	33
3 化学反应速度和化学平衡	35
3.1 化学反应速度	35
3.2 影响化学反应速度的主要因素	37
3.3 化学平衡	46
习题.....	61
4 离子平衡	64
4.1 弱电解质在溶液中的电离平衡	64
4.2 单相离子平衡中离子浓度的计算	65
4.3 多相离子平衡	76
4.4 盐类的水解	85
习题.....	87
5 氧化还原反应 电化学	90
5.1 氧化还原反应	90
5.2 电化学	96
习题.....	119
6 原子结构和元素周期系	122
6.1 原子核外电子的运动	122
6.2 原子核外电子排布和元素周期系	134

6.3 原子结构和元素性质的关系	149
习题	159
7 分子结构和晶体结构	162
7.1 化学键的类型	162
7.2 共价键理论	165
7.3 分子间力和氢键	179
7.4 晶体结构	188
7.5 分子轨道理论简介	198
习题	203
8 主族元素	205
8.1 元素在自然界的存在和提取	205
8.2 主族元素概述	207
8.3 卤素	207
8.4 氧和硫	223
8.5 氮、磷和砷、锑、铋	235
8.6 碳、硅和锡、铅	245
8.7 硼和铝	252
8.8 碱金属和碱土金属	259
习题	269
9 配位化合物	274
9.1 配位化合物的基本概念	275
9.2 配位化合物的价键理论	278
9.3 配位化合物在水溶液中的状况	285
9.4 螯合物	292
9.5 配位化合物应用简介	295
习题	296
10 过渡元素	299
10.1 过渡元素概述	299
10.2 钛和钒	305
10.3 铬、钼、钨和锰	308

10.4	铁、钴、镍.....	319
10.5	铜和银.....	326
10.6	锌和汞.....	332
10.7	某些无机废气废水的防治和处理.....	337
	习题.....	345
附录 1	一些弱酸、弱碱的电离常数(25°C)	348
附录 2	一些难溶电解质的溶度积(18~25°C)	350
附录 3	标准电极电位(25°C)	352
附录 4	常见配离子的不稳定常数	354

1 气 体

物质在不同的温度和压力条件下,通常可以有气态、液态、固态三种聚集状态,并可依一定的条件相互转化。通常所说的气体、液体和固体是指在通常的温度和压力下物质所存在状态。有关气体的研究,对于原子论和近代化学的发展起着重要的作用。工业上许多重要元素的单质和化合物在使用时都是气体,现代化工生产上许多重要的反应也是在气体之间或是在有气体参加的情况下进行的。因此,关于气体性质的基础知识对于工程技术工作者来说是非常重要的。

1.1 气体的一般性质和理想气体方程式

气体分子之间的距离远大于它自身的大小,而相互之间的引力则很小。气体分子又在不停地作无规则的高速运动。因此,气体具有共同的特性,这主要是扩散性和压缩性。气体没有固定的形状和体积,将气体引入任何形状和体积的容器中,由于它可向各个方向运动,都能自动扩散而占满整个容器。由于气体分子间的距离很大,所以气体又很容易被压缩,装在钢瓶里的氧、氮、氢、氩等都是被压缩了的。钢瓶里的气体,其体积只有常压下的几十分之一或不到百分之一,给贮存和运输带来很大方便。

气体分子不断运动也不断碰撞器壁,从而产生气体的压力。气体的压力与它所占的体积、所处的温度、以及气体本身的量有关。因此通常都用压力、温度和体积等物理量来描述一定量的气体所处的状态。

从17~19世纪,许多科学家研究了在较低压力下的气体性质。从大量实验事实总结出一些经验规律:

(1) 波义耳 (R. Boyle) 定律 在一定温度下, 一定量气体的体积 (V) 与它的压力 (p) 成反比, 即

$$V \propto \frac{1}{p}$$

或

$$pV = \text{恒量} \quad (T, n \text{ 恒定}) \quad (1-1)$$

(2) 查理 (J. A. C. Charles) 定律 在一定压力下, 一定量气体的体积 (V) 和热力学温度 (T) 成正比, 即

$$V \propto T$$

或

$$\frac{V}{T} = \text{恒量} \quad (p, n \text{ 恒定}) \quad (1-2)$$

热力学温度 T 也称绝对温度, 其单位名称为开尔文, 用符号 K 表示, 它与摄氏温度 ($t/^{\circ}\text{C}$) 的关系为:

$$T/K = 273.15 + t/^{\circ}\text{C}$$

(3) 阿佛加德罗 (A. Avogadro) 定律 在一定的温度与压力下, 气体的体积 (V) 与其物质的量 (n) 成正比, 即

$$V \propto n$$

或

$$\frac{V}{n} = \text{恒量} \quad (T, p \text{ 恒定}) \quad (1-3)$$

上述有关气体性质的三个实验定律, 各自都只反映了气体行为的一个侧面。如果综合上述三个定律, 就可以得到下面的关系式:

$$V \propto \frac{nT}{p}$$

或

$$\frac{pV}{nT} = \text{恒量}$$

这一恒量称为摩尔气体常数 (即通用气体常数或简称气体常数), 用符号 R 表示, 代入上式可得

$$pV = nRT \quad (1-4)$$

式 (1-4) 称为理想气体状态方程, 它反映了压力、温度和体积与一定量的气体所处的状态。但是只有理想气体的行为才完全遵守这

个关系式。理想气体是一个抽象的概念，它要求气体分子间没有相互作用力，分子本身不占有体积，而实际气体都不能完全符合这一要求。但是在低压高温下的实际气体，由于气体分子间的距离很大，分子间的相互作用力极为微弱以至可以忽略；分子本身的大小与整个气体所占有的体积相比也小得可以忽略不计，这样的气体行为便与理想气体非常相近。因而理想气体正是在客观事实的基础上，抓住低压高温下气体行为的共同特征，进行科学的抽象而得出的概念。当气体的压力比 101.3 kPa 高得不太多，温度比 273 K 低得不太多时，通常便可用理想气体方程来进行有关计算。

式(1-4)中气体常数 R 的数值和单位与气体的种类无关，但依所用的压力和体积的单位不同而不同。

按照我国法定计量单位，压力 p 的单位为帕(Pa)，体积 V 的单位为立方米(m^3)，热力学温度 T 的单位为开(K)，物质的量 n 的单位为摩尔(mol)。在标准状况(S. T.M)下， $p=101325 \text{ Pa}$ ， $T=273.15 \text{ K}$ ， $n=1 \text{ mol}$ ，气体的摩尔体积 $V=0.022414 \text{ m}^3$ ，则摩尔气体常数 R 的数值和单位便可确定：

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 0.022414 \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

表 1-1 摩尔气体常数 R 的数值和单位

压力单位	体积单位	R 的数值	R 的 单 位
帕(Pa)	$\text{m}^3(\text{m}^3)$	8.314	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
大气压(atm)①	升(L)	0.08206	$\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
毫米汞柱(mmHg)①	毫升(mL)	62364	$\text{mmHg} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

① atm 和 mmHg 应不再使用，但现在的书刊中仍常见到，在此也列出以资参考。在要求不十分精确的计算中， R 取 $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，气体的摩尔体积取 $22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (273 K, 101.3 kPa 时)即可。

过去曾用大气压(atm)作为压力单位,按 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, 则有 $R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。过去也曾用毫米汞柱(mmHg)作压力单位,按 $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$, 当体积用毫升(mL)作单位时,又有 $R = 62364 \text{ mmHg} \cdot \text{mL} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 R 是一个很有用的物理量,应作记忆,并应注意其数值和单位。常见的 R 数值和单位见表 1-1。

例 1 氧气钢瓶(通常漆成淡蓝色)体积为 40L,在室温 20°C 时测得其压力为 $1.52 \times 10^5 \text{ kPa}$,试计算钢瓶中氧气的质量。

解 按 $pV = nRT$, 现 p, V, T 均已知, 则

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.52 \times 10^5 \text{ kPa} \times 40 \text{ L}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 20) \text{ K}} = 25 \text{ mol} \quad \textcircled{1}$$

氧气的摩尔质量为 $32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则钢瓶中氧气的质量为

$$m = 25 \text{ mol} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 800 \text{ g} = 0.80 \text{ kg}$$

理想气体方程式的应用之一是计算气体的摩尔质量, 可以下例说明。

例 2 测得 0.780 g 某气体在 25°C 及 99.3 kPa 压力下占有 0.304 L 体积, 试求气体的摩尔质量。

解: 题中气体的压力单位为 kPa, 体积单位为 L, 则 R 应选用 $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 按

$$n = \frac{m}{M}$$

m 为气体的质量(kg 或 g), M 为气体的摩尔质量($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

则

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.780 \times 8.31 \times (273 + 25)}{99.3 \times 0.304} = 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该气体的摩尔质量为 $64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

① 在以下的公式运算过程中, 物理量单位从略。

1.2 混合气体和分压定律

在日常生活、工业生产以及科学实验中，我们常会接触到一些混合气体。比如空气就是以氮气和氧气为主的混合气体；燃料气体如煤气也是一种混合气体。从单一气体建立的理想气体方程式能否适用于混合气体，并如何应用，这是一个很有实用意义的问题。

由 1.1 节已知，气体的主要特性是扩散性，这种扩散性与其它气体的存在无关。在一间门窗紧闭的房间里，如果有一煤气管道漏气，则可使在该室内任何一角的人中毒，尽管室内原来是充满空气的。这一事实就充分表明气体的扩散性不受其它气体存在的影响。研究表明，在任何密闭容器中的混合气体，如果各组分不发生化学反应，则每一组分气体不仅都能均匀地分布在容器中，而且它所产生的压力和它单独占有该容器时所产生的压力相等。也就是说，混合气体中每一组分气体所产生的压力，不因其它气体的存在而改变。

例如在相同温度下 1L 氧气和 1L 氮气，它们的压力分别是 20.3 kPa 和 81.0 kPa (如图 1-1 所示)，如果把氧气压入氮气的容器中，则混合气体的总体积仍为 1L，这时氧气和氮气的量并未改变，测得混合气体的总压力为 101.3 kPa，氧气和氮气所产生的压力分别和它们各自占有 1L 体积时所产生的压力相等，而混合气体的总压力则等于它们各自产生的压力之和，(即 $20.3 + 81.0 = 101.3 \text{ kPa}$)。

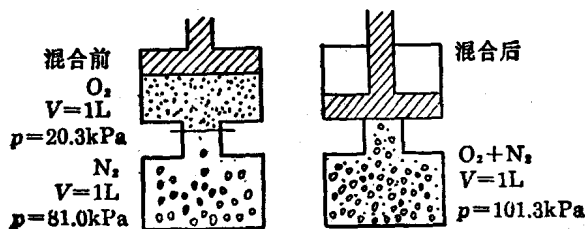


图 1-1 分压定律示意图

由上面所述可知,在相同温度下,任何容器中混合气体的每一组分气体所产生的压力称为该组分气体的分压,它等于单独占有整个容器时产生的压力。混合气体的总压力等于各组分气体的分压之和,这就是分压定律。这个结论于1847年由道尔顿(J. Dalton)首先提出,所以也称道尔顿分压定律。

对于一个混合气体,也可以用理想气体方程式来描述它的状态,假设在一定温度下有A、B、C三种互不发生化学反应的气体混合于体积为 V 的容器中,设混合气体的总物质的量为 $n_{\text{总}}$,总压力为 $p_{\text{总}}$,则

$$p_{\text{总}}V = n_{\text{总}}RT$$

或

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}}}{V} RT$$

根据分压概念及理想气体方程式,混合气体中每一组分气体物质的量分别为 n_{A} 、 n_{B} 、 n_{C} ,其分压力分别为

$$p_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}}{V} RT \quad (1-5)$$

$$p_{\text{B}} = \frac{n_{\text{B}}}{V} RT \quad (1-6)$$

$$p_{\text{C}} = \frac{n_{\text{C}}}{V} RT \quad (1-7)$$

将上述三式相加可得:

$$(p_{\text{A}} + p_{\text{B}} + p_{\text{C}}) = \frac{n_{\text{A}} + n_{\text{B}} + n_{\text{C}}}{V} RT \quad (1-8)$$

又因 $n_{\text{总}} = n_{\text{A}} + n_{\text{B}} + n_{\text{C}}$,则显然

$$p_{\text{总}} = p_{\text{A}} + p_{\text{B}} + p_{\text{C}} \quad (1-9)$$

上式即为分压定律的数学表示式。

若将式(1-6),式(1-7),式(1-8)分别除以式(1-9)即得

$$\frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{总}}} = \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{总}}}; \quad \frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{总}}} = \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{总}}}; \quad \frac{p_{\text{C}}}{p_{\text{总}}} = \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{总}}}$$

若以 n_i 表示某组分气体 i 的物质的量, p_i 表示它的分压,则可得通式

$$p_i = p_{\text{总}} \times \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-10)$$

$\frac{n_i}{n_{\text{总}}}$ 为某组分气体的物质的量与混合气体总物质的量之比, 称为该组分气体物质的量分数, 亦称摩尔分数。式(1-10)表明, 混合气体中的任一组分气体的分压等于总压乘以它的物质的量分数。

物质的量分数或物质的量百分数 $[(n_i/n_{\text{总}}) \times 100\%]$ 都用来表示混合气体的组成。在生产和科学实验中, 也常用体积分数或体积百分数来表示混合气体的组成。组分气体的体积分数为该组分气体的分体积(V_i)与混合气体总体积之比:

$$\text{体积分数} = \frac{\text{组分气体 } i \text{ 的分体积}(V_i)}{\text{混合气体的总体积}(V_{\text{总}})}$$

$$\text{体积百分数} = \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \times 100\%$$

所谓分体积是指某组分气体在相同温度下, 单独存在并具有与混合气体总压力时所占有的体积。根据这一定义和理想气体方程式, 可得组分气体 i 的分体积为

$$V_i = \frac{n_i RT}{p_{\text{总}}} \quad (1-11)$$

又混合气体的总体积应为

$$V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} \cdot RT}{p_{\text{总}}} \quad (1-12)$$

将式(1-11)除以式(1-12), 即得

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} \quad (1-13)$$

则混合气体中某一组分气体的体积分数与其物质的量分数相等。

将式(1-13)代入式(1-10)即得

$$p_i = p_{\text{总}} \times \frac{V_i}{V_{\text{总}}} \quad (1-14)$$

即混合气体中任一组分气体的分压等于总压力乘以它的体积分数。

式(1-10)及式(1-14)是计算混合气体中某组分气体分压的常

用关系式。在生产和科学实验中常采用测定混合气体的总压和分析组分气体的体积百分含量来计算其分压。

例 3 在 180°C 时, 取 0.200 L 煤气进行分析, 得到有关气体的含量为 $\text{CO } 59.4\%$, $\text{H}_2 10.2\%$, 其它气体为 30.4% 。假设测定是在 100 kPa 的压力下进行的, 试求煤气中 CO 和 H_2 的物质的量及物质的量分数。

解 按分压定律, 可以求得 CO 和 H_2 的分压如下:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{总}} \times \frac{V_{\text{CO}}}{V_{\text{总}}} \times 100\% = 100 \times 59.4\% = 59.4\text{ kPa}$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{总}} \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{总}}} \times 100\% = 100 \times 10.2\% = 10.2\text{ kPa}$$

又按 $V_{\text{总}} = 0.200\text{ L}$, $T = 273 + 18 = 291\text{ K}$, 应选用 $R = 8.31\text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 代入理想气体方程式可得:

$$n_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}} V_{\text{总}}}{RT} = \frac{59.4 \times 0.200}{8.31 \times 291} = 0.00491 = 4.91 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{总}}}{RT} = \frac{10.2 \times 0.200}{8.31 \times 291} = 0.000843 = 8.43 \times 10^{-4}\text{ mol}$$

由于组分气体物质的量分数与体积分数相等, 所以 CO 物质的量分数应为 0.594 , H_2 物质的量分数应为 0.102 。

分压定律在实验室中有一个重要的应用。实验室制取氧气和氢气等气体, 常用排水集气法。这时收集的气体将被水蒸气所饱和,

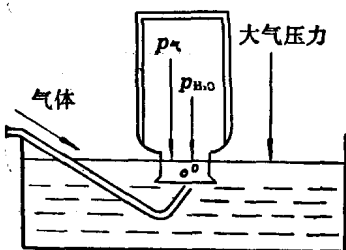


图 1-2 水面上收集气体

而被收集气体也与饱和水蒸气组成混合气体收集于集气瓶中。因此瓶内气体的压力(即混合气体的总压)应是被收集气体的分压与该温度下饱和水蒸气压之和。从图 1-2 可以看出, 用排水集气法收集气体, 当集气瓶内外

水面相平时, 即为瓶内收集的混合气体总压力与外界大气压力相