

无机化学解题与思考

大连理工大学无机化学教研室编



大连理工大学出版社

(辽)新登字16号

内 容 提 要

本书是根据高等工科院校本科“无机化学课程教学基本要求”的精神编写而成。全书围绕着各类无机化学教材的基本内容,对其重点和难点问题进行了简明扼要的论述,并对大连理工大学无机化学教研室编写的《无机化学》第三版教材中各章习题作了选解分析,此外还选编了一定数量的典型的自检练习题。编者在解题的过程中,力求激发学生的学习兴趣,引导学生积极思考,以利于学生的智力开发和能力的培养。

全书的论述不拘一格,深入浅出,可作为大学一年级学生学习无机化学的参考书。

无机化学解疑与思考

Wujihuaxue Jieyi Yu Sikao

大连理工大学无机化学教研室编

大连理工大学出版社出版发行 (邮政编码: 116024)

大连冰山印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 127/4 字数: 278千字

1990年6月第1版

1991年12月第2次印刷

印数: 3501—13500册

责任编辑: 王蔚仁 于明珍 责任编辑: 文 德

封面设计: 姜严军

ISBN 7-5611-0314-X/O·53

定价: 5.30元

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（袁万锺主编）的《无机化学》（第三版，1989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。课外练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、难度较大的习题作出解答，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锺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	1
第二章	化学反应速率和化学平衡	22
第三章	酸碱反应	60
第四章	沉淀反应	106
第五章	氧化还原反应	142
第六章	原子结构和元素周期律	190
第七章	分子结构	220
第八章	晶体结构	254
第九章	配合物的结构	274
第十章	氢 稀有气体	288
第十一章	s 区元素	298
第十二章	p 区元素 (一)	310
第十三章	p 区元素 (二)	330
第十四章	d 区元素 (一)	351
第十五章	d 区元素 (二)	381
第十六章	f 区元素	402

第一章 物质的状态和变化

一、重点内容解析

本章的重点内容是：理想气体状态方程式和分压定律，以及热化学方程式、焓变与盖斯（盖斯）定律。

1. 理想气体状态方程式

理想气体是一种其分子本身不占有空间、分子间没有作用力的假想气体，实际上它并不存在。理想气体这一概念是人们研究气体状态变化时提出的一种物理模型。通常可以把高温低压下的真实气体近似地看作是理想气体。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。

一定量 (n) 的气体，其温度 (T)、压力 (p)、体积 (V) 确定时，系统的状态就确定了。 n 、 T 、 V 、 p 之间的数学关系式为：

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

符合这一公式的气体是理想气体，此式被称为理想气体状态方程式。式中各物理量的单位 p 为 Pa， V 为 m^3 ， T 为 K， n 为 mol， $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

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

style

(1) n 一定, p, V, T 改变, 则有

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

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

即Boyle (波义耳) 定律。

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

即Charles (查理) 定律。

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

即Avogadro (阿佛加德罗) 定律: 在同温同压下, 等体积的不同气体, 它们的物质的量 n 必然相等。

(5) 将 $n=m/M$ 代入式(1-1a)中, 则有

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

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 和相对分子量 M_r 之间的关系是:

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

(6) 由气体的密度 $\rho = m/V$, 可以得到

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

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、分子量, 还可以推断其分子式。

2. 分压定律

对单一组分的气体、多组分的混合气体或其中某一组分气体，理想气体状态方程式都适用。在理想气体混合物中，若各组分间不发生化学反应，也没有任何其它相互作用，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*i*对器壁产生的压力，称为该组分气体的分压力*p_i*。*p_i*等于在相同温度（*T*）下，该组分气体单独占有与混合气体相同体积（*V*）时所产生的压力。

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-2)$$

混合气体的总压等于各组分气体的分压之和，这就是分压定律。

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

某组分气体的分压*p_i*与混合气体总压的关系是：

$$p_i = \frac{n_i}{n} p \quad (1-4)$$

3. 分体积定律

理想气体混合物中某组分*i*的分体积*V_i*是该组分气体具有与混合气体相同温度*T*和压力*p*时所占有的体积。

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1-5)$$

混合气体的总体积*V*等于各组分气体分体积*V_i*之和，这就是分体积定律。可表示如下：

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

某组分气体的分体积*V_i*等于混合气体的总体积*V*与该组分气体的摩尔分数之积。

$$V_i = \frac{n_i}{n} V \quad (1-7)$$

由式 (1-4) 和 (1-7) 得出,

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} \quad (1-8)$$

此式说明了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。 p_i 是 i 组分气体在温度为 T 占有体积 V 时所产生的压力; V_i 是 i 组分气体在温度 T 下产生压力为 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。能量守恒定律可简述为: 系统内能的变化 (ΔU) 等于系统从环境吸收的热量 (q) 减去系统对环境所作的功 (w)。其数学表示式为:

$$\Delta U = q - w \quad (1-9)$$

内能 U 是状态函数, 系统由一种状态到另一状态的内能变化量 $\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}} = U_2 - U_1$, ΔU 只取决于系统的始态和终态, 而与变化所经历的途径无关。热和功是系统与环境中能量传递的两种形式。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, 系统的体积发生变化而对抗外压所作的功称为体积功。其它形式的功称为非体积功。热和功不是状态函数。

能量的传递具有方向性: $q > 0$ 表示系统吸收热量; $q < 0$ 表示系统放出热量。 $w > 0$ 表示系统对环境作功; $w < 0$ 表示环境对系统作功。

5. 焓和焓变

化学反应中伴随着新物质的生成常发生能量的变化。若使反应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作体积功时，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、状态以及变化条件有关。在恒温恒压条件下，系统只作体积功时，反应热效应等于系统的焓变。即

$$q_p = \Delta H, \quad \Delta H = H_2 - H_1$$

$\Delta H < 0$ 表示系统放热； $\Delta H > 0$ 表示系统吸热。

这里引入了一个新的热力学函数——焓 (H)。

它的定义是： $H = U + pV$

同 U, p, V, T 一样， H 是状态函数。在等压条件下，系统的焓变等于系统的内能变化与系统所作等压膨胀功之和：

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1-10)$$

在恒温恒容条件下， $\Delta V = 0$ ，体积功为零，若非体积功也是零，即 $w = 0$ ，则 $q = \Delta U$ 。

T, p 一定， $p\Delta V = \Delta nRT$ ，则有

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1-11)$$

$\Delta n = \sum n_p (\text{气体生成物}) - \sum n_r (\text{气体反应物})$

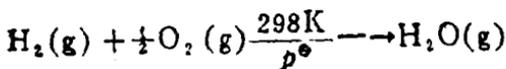
通常， $p\Delta V$ 很小，可以略而不计。∴ $\Delta U \approx \Delta H$ 。

焓变与反应压力、温度等因素有关。热力学规定标准状态的压力 $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$ ， ΔH^\ominus 表示系统在 $T \text{ K}$ 时标准状态的焓变。

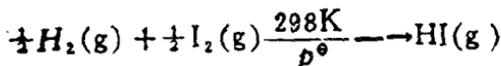
6. 热化学方程式

热化学方程式的两种形式之一是把质量守恒和能量变化

分开来表示。例如，



$$\Delta H_{f,298}^\ominus = -120.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{f,298}^\ominus = 4.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta H_{f,298}^\ominus$ 表示化学反应在298K下标准状态时的焓变化。 ΔH^\ominus 随温度变化而改变，但是一般变化不大。

应特别指出：①反应热效应与物质的量有关，书写热化学方程式时，必须注意 ΔH^\ominus 与方程式的对应关系， ΔH^\ominus 的单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这里1 mol是指按反应方程式各物质的计量系数进行了“1 mol反应”，或者说， ΔH^\ominus 是反应进度为1 mol时的热效应。②物质的状态改变时总伴随着焓变化，因此在热化学方程式中要注明物态。

7. Hess定律

若某反应能分多步完成，则总反应的热效应等于各分步反应的热效应之和，这就是Hess定律，其实质是由于焓是状态函数，系统的焓变与途径无关，只与始态和终态有关。总反应的焓变 ΔH^\ominus 与各分步反应的焓变 ΔH_i^\ominus 的关系必然是：

$$\Delta H^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \dots = \sum \Delta H_i^\ominus \quad (1-12)$$

根据Hess定律可以得到

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= \sum \Delta H_f^\ominus(\text{生成物}) - \sum \Delta H_f^\ominus(\text{反应物}) \\ &= \sum \nu_i \Delta H_f^\ominus \end{aligned} \quad (1-13)$$

对生成物来说， ν_i 为正；反应物的 ν_i 为负。 ν_i 是无量纲

的数。

二、习题选解

1 (1-2)*. 在容积为50L的容器中, 含有140g的CO和20g的H₂, 温度为300K. 试计算:

(1) CO与H₂的分压;

(2) 混合气体的总压.

解法一: 已知 $V=50\text{L}$, $T=300\text{K}$

$$(1) n(\text{CO}) = \frac{140}{28} = 5.0 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{20}{2.0} = 10 \text{ mol}$$

$$p(\text{CO})V = n(\text{CO})RT$$

$$p(\text{CO}) = \frac{5.0 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 300}{50} = 0.25 \text{ MPa}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{10 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 300}{50} = 0.50 \text{ MPa}$$

$$(2) p_{\text{总}} = p(\text{CO}) + p(\text{H}_2)$$

$$= 0.25 + 0.50$$

$$= 0.75 \text{ MPa}$$

解法二: 由解法一已知: $n(\text{H}_2) = 10 \text{ mol}$, $n(\text{CO}) = 5.0 \text{ mol}$, $p(\text{CO}) = 0.25 \text{ MPa}$; 在 T , V 一定的条件下:

* 括号中的数字为配套教材中各章习题的顺序号, 以后类同。

$$p(\text{H}_2) : p(\text{CO}) = n(\text{H}_2) : n(\text{CO})$$

$$\therefore p(\text{H}_2) = \frac{0.25 \times 10}{5.0} = 0.50 \text{ MPa}$$

$$p_{\text{总}} = \frac{p(\text{H}_2)n_{\text{总}}}{n(\text{H}_2)} = \frac{0.50 \times 15}{10} = 0.75 \text{ MPa}$$

2 (1-4) . 在实验室中用排水取气法收集制取的氢气, 在23°C、100.5kPa压力下, 收集了370 mL的气体, 试求:

(1) 23°C时该气体中氢气的分压;

(2) 氢气的物质的量;

(3) 若在收集氢气之前, 集气瓶中已充入氮气20 mL, 其温度也是23°C, 压力为100.5kPa。收集完了时气体的总体积为390 mL。问此时收集的氢气的分压是多少; 氢气的物质的量是否发生变化(已知23°C时水的饱和蒸气压为2.81kPa)?

解法一: (1) 已知 $T = 23 + 273 = 296 \text{ K}$, 混合气体的体积 $V = 0.37 \text{ L}$, 混合气体的压力 $p = 100.5 \text{ kPa}$, 水蒸气的分压 $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.81 \text{ kPa}$.

$$\therefore p(\text{H}_2) = p - p(\text{H}_2\text{O}) = 100.5 - 2.81 = 97.7 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} (2) n(\text{H}_2) &= \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} \\ &= \frac{97.7 \times 10^3 \times 0.37 \times 10^{-3}}{8.314 \times 296} \\ &= 0.0147 \text{ mol} \end{aligned}$$

(3) 在收集氢气前

$$n(\text{N}_2) = \frac{(100.5 - 2.81) \times 10^3 \times 20 \times 10^{-6}}{8.314 \times 296}$$

$$= 7.9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

收集氢气之后，系统的压力、温度不变，体积为390 mL。
混合气体中 H_2 与 N_2 分压之和为：

$$p' = p'(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) = 100.5 - 2.81 = 97.7 \text{ kPa}$$

$$n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = \frac{97.7 \times 10^3 \times 0.39 \times 10^{-3}}{8.314 \times 296}$$

$$= 0.0155 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 0.0155 - 7.9 \times 10^{-4} = 0.0147 \text{ mol}$$

$$p'(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} \times p' = \frac{0.0147}{0.0155} \times 97.7$$

$$= 92.7 \text{ kPa}$$

解法二：根据分体积的概念来解（3）。收集氢气前后，系统中水蒸气的量增加了。收集氢气前，20 mL 氮气中含有饱和水蒸气。收集氢气后，系统中温度、压力不变，其总体积为390 mL。则氢气与增加了的水蒸气的分体积之和为370 mL，与（1）中的情况相同， $p(\text{H}_2) = 97.7 \text{ kPa}$ ，氢气的物质的量不变，即 $n(\text{H}_2) = 0.0147 \text{ mol}$ 。

在390 mL 混合气体中，氢气的分压 $p'(\text{H}_2)$

$$\frac{p'(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2)} = \frac{370}{390} \quad (n \text{ 不变})$$

$$p'(\text{H}_2) = 97.7 \times \frac{370}{390} = 92.7 \text{ kPa}$$

3 (1-5) . 某气体化合物是氮的氧化物，其中含氮的质量百分数为30.5%。今有一容器中装有该氮氧化物的

质量是4.107g, 其体积为0.500L, 压力为202.7kPa, 温度为0°C. 试求:

- (1) 在S.T.P条件下, 该气体的密度是多少;
- (2) 它的分子量是多少;
- (3) 分子式.

解: (1) 已知 $p_1 = 202.7 \text{ kPa}$; $V_1 = 0.500 \text{ L}$, $T_1 = 273.15 \text{ K}$, 在S.T.P条件下, 即 $T_2 = 273.15 \text{ K}$, $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$, n, T 不变时,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{202.7 \times 0.500}{101.325} = 1.00 \text{ L}$$

该气体的密度以 ρ 表示,

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4.107}{1.00} = 4.107 \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 该气体的摩尔质量以 M 表示, 分子量以 M_r 表示.

$$M = \frac{mRT}{p_1 V_1} = \frac{4.107 \times 8.314 \times 273.15}{202.7 \times 10^3 \times 0.500 \times 10^{-3}}$$

$$= 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\therefore M_r = 92$$

(3) 在该氮的氧化物分子中,

$$n(\text{N}) = \frac{92 \times 30.5\%}{14} = 2$$

$$n(\text{O}) = \frac{92 \times (1 - 30.5\%)}{16} = 4$$

∴ 其分子式为 N_2O_4 。

4 (1-6) 合成氨制造水煤气时所采用的吹风(空气)量为 $3.0 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 进风口U型压力计的读数为 76 mmHg (10.13 kPa), 气体的温度为 30°C , 室内压力为 p^* (101.325 kPa)。问(1)每小时有多少摩尔的氧气进入到水煤气发生炉内?(2)假定所有的氧气全部与碳作用生成二氧化碳, 要与多少公斤碳反应? 能放出的热为多少千焦(U型压力计的读数是表压的数值, 实际压力=表压+ 101.325 kPa)?

解: (1) 已知 $p(\text{空气}) = \text{表压} + 101.325$
 $= 10.13 + 101.325 = 111.455 \text{ kPa}$

$$V(\text{空气}) = 3.0 \times 10^4 \text{ m}^3$$

空气中氧的体积百分数为 21%

$$\begin{aligned} \therefore p(\text{O}_2) &= p(\text{空气}) \times 21\% = 111.455 \times 21\% \\ &= 23.41 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)V}{RT}$$

$$= \frac{23.41 \times 10^3 \times 3.0 \times 10^4}{8.314 \times 303}$$

$$= 2.8 \times 10^5 \text{ mol}$$

(2) 由碳燃烧反应 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 可知:

$$n(\text{C}) = n(\text{O}_2)$$

$$m(\text{C}) = 2.8 \times 10^5 \times 12 = 3.4 \times 10^6 \text{ g} = 3.4 \times 10^3 \text{ kg}$$

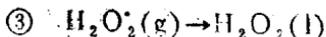
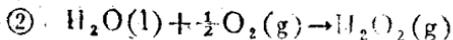
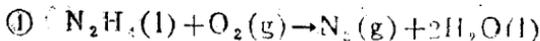
∴ 每燃烧 1 mol 碳的热效应 ΔH_1^\ddagger 为:

$$\begin{aligned} \Delta H_1^\ddagger &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - (\Delta H_f^\circ(\text{C}, \text{s}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g})) \\ &= -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

∴ 燃烧 2.8×10^5 mol 碳的热效应为:

$$\Delta H_{\text{总}}^{\circ} = -393.51 \times 2.8 \times 10^5 = -1.1 \times 10^8 \text{ kJ}$$

5 (1-8)。(1) 由附表四* 中查出 298K 时有关的 ΔH_f° , 计算下列反应:

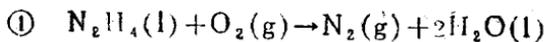


的 ΔH_{298}° 各是多少。

(2) 不查表, 根据上述三个反应的 ΔH_{298}° , 计算反应: ④ $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 ΔH_{298}° 。

解: (1) 由附表四中查出, $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^{\circ}(\text{N}_2\text{H}_4, \text{l}) = 50.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

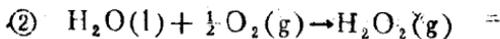
$\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) = -187.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{g}) = -136.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



$$\Delta H_1^{\circ} = 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{N}_2\text{H}_4, \text{l}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

$$= 2 \times (-285.83) + 0 - 50.63 - 0$$

$$= -622.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{g}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \frac{1}{2}\Delta H_f^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$$

$$= -136.3 - (-285.83) - 0$$

$$= 149.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

* 本书所用附表、附录全是编者编写的《无机化学》第三版教材的附表和附录。