

高等学校教学参考书

无机化学 教学笔谈

WU JI HUA XUE JIAO XUE BI TAN

袁万钟 隋亮 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

无机化学教学笔谈

袁万钟 隋亮 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是为配合大连理工大学编《无机化学》第三版而编写的教学参考书。全书分三部分:第一部分为无机化学选题,共56篇,其中许多内容是多年来教学中存在的疑难或易混淆的问题,该书给予适当的解释或澄清,有些内容则属于拓宽加深或反映近代无机化学的成就;第二部分为教材分析,概述了教材的整体布局并逐章说明教材的编写意图;第三部分为教学法探讨。本书是编者长期从事教学的经验积累和总结,对教师理解掌握教材,引导学生思考和深入钻研均有裨益。

本书作为无机化学教学参考书,可供教师教学和学生学时参考。

高等学校教学参考书

无机化学教学笔谈

袁万钟 隋 亮 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本: 850×1168 1/32 印张7 字数160 000

1991 年5月第1版 1991 年5月第1次印刷

印数 0001—1 945

ISBN 7-04-003234-1/O·986

定价3.10元

前 言

大连理工大学(原大连工学院)无机化学教研室于1978年编写了《无机化学》第一版。该书于1982年修订后出第二版,1989年修订后出第三版。按计划与修订第三版配套出版的,除《无机化学实验》外,另有一本教学指导书,本书就是为此而编。因编者见识浅,只想借此机会,与广大读者就无机化学教与学诸问题,无拘束地叙谈一二,故以《无机化学教学笔谈》名此书。

本书共分三部分:第一部分为无机化学选题,共56篇,或是各章节的背景材料,或是某些专题的管见。第二部分为教材分析,在概述教材整体布局之后,逐章说明教材的编写意图。第三部分为教学法探讨,仅就各单元的若干重点问题,提出一些看法,对于用好教材,提高教学效果,或可作为一得之见,供读者参考。

本书初稿曾由华东化工学院朱裕贞教授审阅,谨此致谢。

衷心欢迎读者来信指正,提出宝贵意见,为提高无机化学教学质量,共同切磋。

编 者

于大连理工大学 化学系

1990年2月

目 录

第一部分 无机化学选题

1. 水的三相点不是水的冰点·····	1
2. 溶质的挥发性是否影响冰点下降? ·····	3
3. 温度对相变化和化学变化的影响·····	4
4. 一个生产实例中的热化学·····	8
5. 关于反应进度和反应速率·····	9
6. 质量作用定律、反应级数和反应分子数·····	12
7. 非基元反应的表现活化能和小于零的活化能·····	14
8. ΔG° 一般不能用来判断化学反应进行的方向·····	16
9. 稀释定律与强弱电解质·····	18
10. 硫化氢的第二级离解常数·····	21
11. 怎样判断水解产物·····	24
12. 弱电解质溶液中的分配关系·····	26
13. 配位平衡组成的近似计算和精确计算·····	33
14. 焓变与熵变对配位反应的贡献·····	35
15. 为什么难溶电解质的溶度积与稳定常数两者不是 倒数关系? ·····	37
16. 多重离子平衡计算中的近似求解和精确求解·····	39
17. 关于氧化态的几点讨论·····	41
18. 同一个氧化还原反应只有一个 E° 值或一个 ΔG° 值吗? ·····	43
19. 化学振荡反应·····	45
20. 关于波函数径向部分的几种图形·····	49

21. H_2O 分子的杂化轨道夹角	52
22. 关于周期表的分区和镧系元素命名的几个问题	53
23. 电负性的几种标度	55
24. 电离能与半满效应	60
25. H_2 的 ΔU_{el} , ΔU_0 , $\Delta U_{(298\text{K})}$ 和 $\Delta H_{(298\text{K})}$	63
26. 关于分子轨道的几种符号	66
27. N_2 和 CO 的分子轨道	68
28. 从偶极矩和极化率计算同类分子间的作用能	75
29. 常见的含氢键的化合物	80
30. 离子极化对化合物的结构和性质的影响	83
31. 确定离子半径的几种方法	88
32. AB型离子化合物中半径比和离子堆积的关系	93
33. 物质的磁性、磁化率和磁矩	97
34. 晶体场稳定化能对配合物的稳定性的影响不大	100
35. 从 Ca^{2+} 到 Zn^{2+} 的水合热和晶体场稳定化能	101
36. VSEPR 理论与过渡元素配合物的构型	102
37. 关于Xe的氟化物的结构	106
38. 水合质子生成焓的绝对值	108
39. 碱金属卤化物的溶解度与离子半径的关系	111
40. 碱土金属氟化物 MF_2 的构型大多是V形的	115
41. p区同族元素性质的递变	116
42. 棕色环和亚硝酰配合物	121
43. AO_2^- 型含氧酸根离子中的 π 键	123
44. 臭氧层和“臭氧洞”	124
45. 氟元素的反常性从何而来?	127
46. 卤素单质在水中歧化时的pH值	135
47. 碘化氢的合成反应是几分子反应?	137

48. I_3^- 和 I_5^- 离子的构型	140
49. Cr(VI)在溶液中以何种形式存在?	141
50. 从 $BaCrO_4$ 的 K_{sp} 看铬酸钡法处理含铬废水	145
51. 含铬废水处理中含铬铁氧体的结构和组成	148
52. Gibbs 函数-氧化态图及其应用	150
53. $Ag(NH_3)_2^+$ 中的 Ag^+ 是 sp 杂化成键吗?	155
54. 几种新型无机材料	156
55. 人体内的化学元素	160
56. 镧系元素 $\varphi^\ominus(Ln^{3+}/Ln)$ 的变化规律	166

第二部分 教材分析

第一章 物质的状态和变化	173
第二章 化学反应速率和化学平衡	174
第三章 酸碱反应	176
第四章 沉淀反应	178
第五章 氧化还原反应	179
第六章 原子结构和元素周期律	180
第七章 分子结构	182
第八章 晶体结构	184
第九章 配合物的结构	186
第十章 氢 稀有气体	188
第十一章 s 区元素	189
第十二章 p 区元素(一)	190
第十三章 p 区元素(二)	192
第十四章 d 区元素(一)	194
第十五章 d 区元素(二)	196
第十六章 f 区元素	197

第三部分 教学法探讨

第一单元 化学反应原理(教材第一到第五章)

一、学会思考.....	199
二、培养自学.....	201
三、正确理解.....	201
四、综合运用.....	204

第二单元 物质结构理论(教材第六到第九章)

一、学会思考.....	205
二、培养自学.....	206
三、正确理解.....	206
四、综合运用.....	208

第三单元 元素化学知识(教材第十到第十六章)

一、学会思考.....	210
二、培养自学.....	210
三、正确理解.....	211
四、综合运用.....	212

第一部分 无机化学选题

(依《无机化学》第三版教材顺序安排)

1. 水的三相点不是水的冰点

水的三相点温度在决定国际温标上是一个重要的数据。三相点和冰点并不相同,不能混为一谈。冰点是在空气压力为 101325 Pa 时饱和着空气的水与冰的平衡温度,即 0°C (273.15K)。三相点则是纯水(不溶有其他物质,也不与空气接触)系统中,气、液、固三相共存时的平衡温度。这时的平衡压力为 610.1Pa (4.576 毫米汞柱),温度为 273.16K (0.0099 $^{\circ}\text{C}$)。

液面压力的改变导致固液两相平衡温度的改变。以 1 mol H_2O 为例,在 273.16K 时 1mol 冰融化为 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 所吸收的热量为 $6002\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,此时

$$\text{冰的体积: } V_{\text{冰}} = 19.652\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 19.652 \times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{水的体积: } V_{\text{水}} = 18.018\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 18.018 \times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta V = (18.018 - 19.652) \times 10^{-6} = -1.634 \times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

依 Clausius-Clapeyron 方程:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T\Delta V} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T}$$

根据这一方程进行计算:

$$\Delta p = 101325 - 610.1 = 100714.9 \text{ Pa}$$

$$\Delta T = \frac{\Delta p \cdot T \Delta V}{\Delta H_{\text{相变}}}$$

$$= \frac{100714.9 \text{ Pa} \times 273.16 \text{ K} \times (-1.634 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{6002 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= -0.00749 \text{ K}$$

压力增加到 101325 Pa 时使温度下降 0.00749 K。

再来考虑水中溶有空气而产生的影响。在通常压力下空气中的 N_2 和 O_2 都能少量溶于水中。已知 273 K 和 101325 Pa 时, 纯 N_2 在水中的溶解度为 $0.02354 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}(\text{H}_2\text{O})$, 相当于

$$0.02354 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \div 22413.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.050 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{H}_2\text{O})$$

空气中 N_2 的体积分数(或摩尔分数)为 0.79, 其分压与体积分数成正比, 故通常情况下 N_2 在水中的质量摩尔浓度为:

$$m(\text{N}_2) = 1.050 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \times 1000 \times 0.79$$

$$= 8.295 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

又已知 273 K 和 101325 Pa 时, 纯 O_2 在水中的溶解度为 $0.04889 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}(\text{H}_2\text{O})$, 相当于

$$0.04889 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \div 22413.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.181 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{H}_2\text{O})$$

空气中 O_2 的体积分数为 0.21, 通常情况下 O_2 在水中的质量摩尔浓度为:

$$m(\text{O}_2) = 2.181 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \times 1000 \times 0.21$$

$$= 4.580 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

空气溶在水中的总质量摩尔浓度:

$$m = m(\text{N}_2) + m(\text{O}_2) = (8.295 + 4.580) \times 10^{-4}$$

$$= 1.288 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由水的冰点下降公式: $\Delta T = K_f \times m$

K_f 为冰点下降常数 $K_f = 1.861 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

得 $\Delta T = 1.861 \times 1.288 \times 10^{-3} = 0.0024 \text{ K}$

上述计算忽略了水中尚可溶有的空气中的少量其他气体(如 CO_2 , SO_2 , 稀有气体等)。这样,饱和了空气的水,在压力为 101325Pa 下将导致温度下降 $0.00749 + 0.0024 = 0.0099\text{K}$,即水的冰点将比纯水的三相点低 0.0099K ,也就是水的冰点为 273.15K 。

在压力-温度图上三相点是固定的一个点,即压力为 610.1Pa ,温度为 273.16K 时的一点,这是纯水的特征。通常的水中溶有空气,已经不再是纯水,而是溶液,随着溶质含量的不同而有不同的冰点。虽然在冰点时也有气、液、固三相的平衡,但这个三相平衡的点是随浓度的改变而变化的,并不固定在一个“点”上。

2. 溶质的挥发性是否影响冰点下降?

若溶液中的溶质是非挥发性的,则溶液的沸点高于纯溶剂的沸点,即沸点升高,但溶液的冰点下降却不受这个限制,不管溶质挥发与否,溶液的冰点总是低于纯溶剂的冰点。

溶液由溶剂与溶质均匀混合而成,溶剂和溶质都是溶液的组成部分,有时两者都是液体,像水与酒精,两者互为溶剂或溶质,因此溶剂和溶质是相对而言的。这种认识对固体溶于液体中所得的溶液也同样适用,只不过习惯上把溶于液体中的固体物质称为溶质。众所周知,当充分降低温度时,若溶质达到饱和,就会有溶质固体从溶液中析出;同样,若溶剂达到“饱和”,也会有固体溶剂析出。以盐水为例,当充分降低温度后达到食盐的饱和浓度时,则有食盐析出。同理,若溶液相当稀,温度降低到一定程度后,食盐尚未达到饱和而已达冰点,这时就会有溶剂固体——冰析出,这时溶液中存在着冰和水的两相平衡。沿海地区生产食盐时,夏季靠太阳蒸发,使卤水变浓;冬季则常用除去由海水析出的冰的办法,使卤水加浓,叫做扒冰养卤。

溶液的冰点下降指的是作为溶剂的水，在低于冰点的温度下以冰的形式析出现象，这时冰的蒸气压与溶液中水的蒸气压相等。溶液中溶质的多少，会影响这一平衡温度，但溶质并不参与冰和水的两相平衡。溶质的加入使溶剂的蒸气压下降。不管溶质是否是挥发性的，都将降低溶剂的蒸气压(分压)，造成冰与水两相平衡的破坏，直到建立新的平衡。这就是引起冰点下降的根本原因。溶液的冰点下降与溶质的挥发与否无关。冬季汽车水箱中为防止结冰而加入挥发性的醇类等阻冻剂，也可以达到降低冰点的目的。

利用溶液的冰点下降，可将食盐或氯化钙等加到冰与水的系统中作致冷剂。此时由于溶液的蒸气压下降，使冰在该温度下的蒸气压大于溶液的蒸气压，冰就融化而吸热，使系统的温度下降。只要有冰存在就可使温度不断下降，直到溶液对加入的盐或氯化钙达到饱和为止。食盐溶液可使温度降低到252.03K(−21.13°C)，CaCl₂溶液可降到218.1K(−55°C)。这种情况也可推广到非水溶液，例如以丙酮、乙醇等有机物为溶剂，以干冰(二氧化碳固体)为溶质，可降低温度到200K左右，这里析出的固相是纯溶剂。这也是实验室中取得低温的一种方法。

3. 温度对相变化和化学变化的影响

液体的蒸发是一种相变化，可用蒸气压来描述气、液两相达到平衡的程度。化学变化达到平衡时反应进行的程度则用平衡常数表示。

蒸气压和平衡常数在一定的温度范围内，都符合下列关系：

$$\lg y = -\frac{\Delta H}{2.303 R} \frac{1}{T} + c \quad (1)$$

式中 y 表示蒸气压或平衡常数， ΔH 为热效应(气化热或反应热)，

c 为常数。这一关系式表明相变化和化学变化在达到平衡时有着相同的规律。下面分别列出在不同温度下, 水、乙醇的蒸气压, 以及不同温度下CaCO₃ 分解的*K*值和NH₃ 合成反应的*K*值。

表3-1 水的蒸气压与温度的关系

<i>T</i> /K	$\frac{1}{T}/(10^{-3}\text{K}^{-1})$	<i>p</i> /Pa	lg <i>p</i>
278.15	3.595	872.33	2.9407
283.15	3.532	1227.8	3.0891
288.15	3.470	1704.9	3.2317
293.15	3.411	2337.8	3.3688
298.15	3.354	3167.2	3.5007
303.15	3.299	4242.8	3.6277
313.15	3.193	7395.9	3.8678
323.15	3.095	12333.6	4.0911
333.15	3.002	19915.6	4.2992
343.15	2.914	31157.4	4.4936
353.15	2.832	47342.6	4.6753
363.15	2.754	70095.4	4.8457
373.15	2.680	101324.7	5.0057

由线性回归得:

$$-2258.1 \times \frac{1}{T} + 11.07 = \lg p$$

与式(1)相比可得 $\frac{\Delta H}{2.303R} = 2258.1$ $\Delta H = 43.236\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(温度范围 273.15—373.15K)

表3-2 乙醇的蒸气压与温度的关系

<i>T</i> /K	$\frac{1}{T}/(10^{-3}\text{K}^{-1})$	<i>p</i> /Pa	lg <i>p</i>
241.85	4.1348	133.322	2.1249
270.85	3.6921	1333.22	3.1249
292.15	3.4229	5332.88	3.72696
308.05	3.2462	13332.2	4.12490
336.65	2.9704	53328.8	4.72696
351.55	2.8445	101324.7	5.00572

由线性回归得:

$$-2231.94 \frac{1}{T} + 11.361 = \lg p$$

$$\Delta H = 42.735 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{温度范围 } 241.8\text{K} - 351.5\text{K})$$

表3-3 碳酸钙的分解平衡常数*K*与温度的关系

<i>T</i> /K	$\frac{1}{T}/(10^{-4}\text{K}^{-1})$	<i>p</i> (CO ₂)/Pa	lg <i>p</i>
1035	9.6618	13332.2	4.1249
1081	9.2507	26664.4	4.4259
1110	9.009	39996.4	4.6020
1127	8.873	53328.8	4.7270
1143	8.7489	66661.0	4.8239
1157	8.6430	79993.2	4.9031
1167	8.5690	93325.4	4.9700
1171	8.5397	101324.7	5.0057
1177	8.4962	106657.6	5.0280

由线性回归得:

$$-7837.4 \frac{1}{T} + 11.683 = \lg p$$

$$\Delta H = 7837.4 \times 2.303 \times R = 150.06 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(温度范围1035K—1177K)

表3-4 氨合成的平衡常数与温度的关系

$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$			
<i>T</i> /K	$\frac{1}{T}/(10^{-3}\text{K}^{-1})$	<i>K</i>	lg <i>K</i>
598	1.672	0.0401	-1.3969
623	1.605	0.0266	-1.5751
673	1.486	0.0129	-1.8894
723	1.383	0.00664	-2.1778
773	1.294	0.00382	-2.4179

由线性回归得:

$$2705 \times \frac{1}{T} - 5.918 = \lg K$$

$$-\Delta H = 2705 \times 2.303R = 51.793 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(温度范围 598K—773K)

由上述讨论可以看出相平衡与化学平衡受温度的影响，在一定温度范围内都符合式(1)所表示的关系。由此求得的 ΔH ，是在这个温度范围内的平均值， ΔH 与 $\Delta H^\ominus(298\text{K})$ 相比如表3-5。

表 3-5

	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	CaCO ₃	NH ₃
$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	43.236	42.735	150.06	-51.79
$\Delta H^\ominus(298\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	43.99	38.58(351.55K)	177.8	-46.19

严格地说 $\lg y$ 与 $\frac{1}{T}$ 的线性关系，在更大的温度范围内，未必确切，即 ΔH 不是不变的。

在式(1)适用的温度范围内，显然根据下式：

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

可以从某一温度 T_1 时的 p 或 K 值来计算另一温度 T_2 时的 p 或 K 。例如在氨的合成反应中由 673K 时的 K 可求出 773K 时的 K ：(已知 $K_{(673\text{K})} = 0.0129$)

$$\lg K_{(673\text{K})} - \lg K_{(773\text{K})} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{773} \right)$$

$$\lg K_{(773\text{K})} = -2.41 \quad K = 0.0039$$

式(1)所表示的规律性，同样适用于溶液中的离子平衡。例如溶解沉淀平衡、配位平衡等，从温度对 K_{sp} 或 $K_{\text{稳}}$ 的影响，可以求出相应的热效应 ΔH 。此外，像吸附平衡那样的过程，也可根据同样原理求得吸附热。

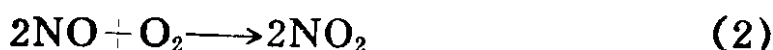
4. 一个生产实例中的热化学

在热化学计算中利用的是反应的热效应 ΔH 。由于 H 是状态函数, ΔH 只与始态和终态有关而与反应途径无关。这种理解对于在生产实际中应用热化学知识很有用处。可以根据具体条件、生产技术水平、原材料或能源情况的不同而采取切合实际的有最大效益的生产过程, 以达到生产同一产品的目的。

例如以 N_2 和 O_2 为原料制取 NO , 由之生产 NO_2 以制取 HNO_3 , 其重要步骤为



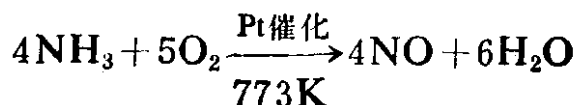
$$\Delta H_1^\circ = 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



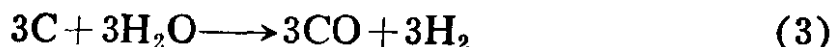
$$\Delta H_2^\circ = -144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式(1)反应的条件是需要很高的温度, 在 4470 K 时才有一定的转化率, 平衡系统中 NO 的体积百分数只有 10%。工业上通常借助于电弧加热来进行, 称之为电弧法。式(2)反应为放热反应, 高温下生成的 NO , 应立即被降温到 1470 K, 以利式(2)反应的进行。

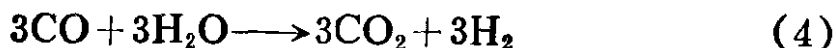
另一种制取 NO 的方法是氨的氧化法:



NH_3 是由水煤气中的 H_2 与空气中的 N_2 合成的, 具体步骤为:

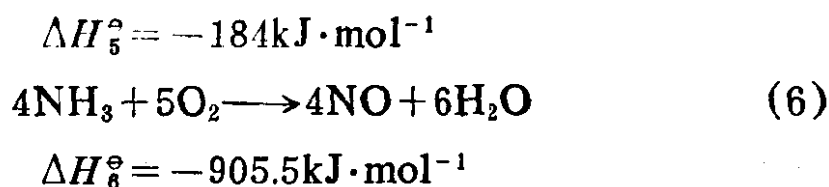


$$\Delta H_3^\circ = 393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

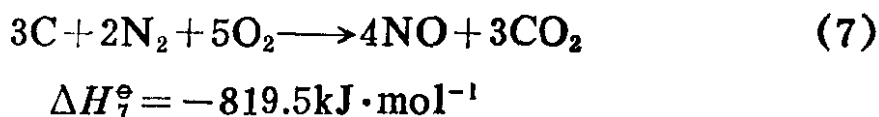


$$\Delta H_4^\circ = -123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

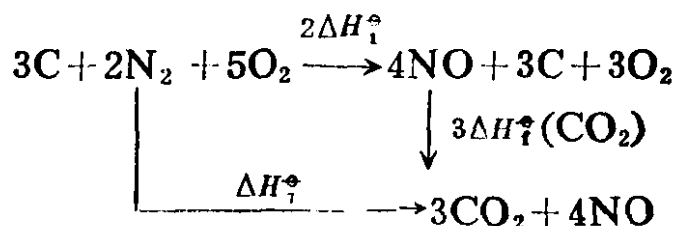




将式(3)－(6)合并:



利用 Hess 定律:



在标准状态下生成 1 mol NO, 若由 O_2 与 N_2 直接反应需供给 91kJ 能量, 而改用氨的氧化法, 则可放出 205kJ 能量。能量的差额由碳的燃烧提供。这样就可以改用燃烧法, 以碳提供的能量为主要能源来制取 NO。

上述讨论仅从热化学角度来说明问题, 工艺过程中还涉及压缩等机械能耗以及转化率等因素均未虑及。

电弧法和氨的氧化法是制取 HNO_3 的两种可用方法, 而后者之所以能成为现代制取 HNO_3 的重要方法, 主要是从总的效益进行考虑的结果。

5. 关于反应进度和反应速率

一、反应进度

以氨的合成为例, 下列反应不作非体积功, 各元素原子的数目在反应前后无变化, 这就是一个封闭系统。

