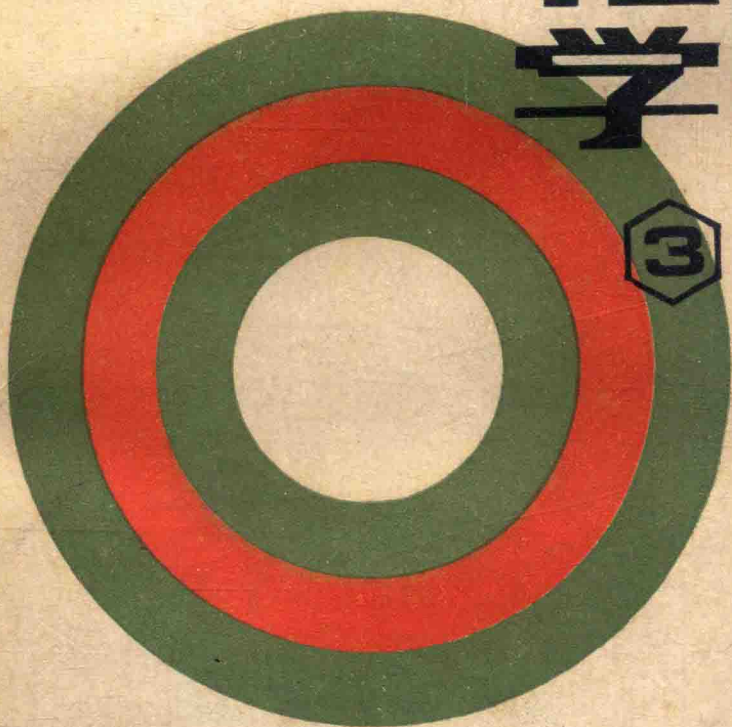


中学生学习指导丛书

高中化学

3



中学生学习指导丛书

高中化学

第三册

江苏工业学院图书馆

藏书章

王美文 顾润瑛 陈小强 编

北京师范大学出版社

(京)新字登160号

中学生学习指导丛书

高中化学

第三册

王美文 顾润瑛 陈小强 编

北京师范大学出版社出版发行

全国新华书店经销

北京朝阳三环印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 10.5 字数: 222千

1992年3月第1版 1992年3月第1次印刷

印数: 1—19 500

ISBN7-303-00507-2/G · 271

定价: 4.50元

前 言

中学生学习指导丛书(化学)是一套与中学教材紧密配合的系列指导书,共四册。它的内容充实,概念准确,重点突出。在编写过程中遵循认知规律,循序渐进,启发思维,有利于学生的学习能力的逐步提高。

本册书共分四章,每章按知识点分几个单元,每一单元包括学习指导和单元练习两部分。第一部分包括基本概念、基本知识、疑难问题分析、例题分析,以复习巩固学生学过的知识;第二部分是本单元的基础练习。在每章后有本章小结和自查自测练习题,以加强学生对本章内容的理解、掌握和应用。书的最后部分是涉及全书内容的综合练习,有利于学生全面掌握、灵活运用、融汇贯通全书的知识。书末附有各种练习的参考答案,以供参考。

这套丛书由北京师范大学三所附属中学有多年教学经验的高级教师编写。本册书由王美文、顾润瑛、陈小强老师执笔。

本册书可供高中三年级学生学习、复习时使用,也可供自学青年和中学教师参考。

本社编辑部

目 录

第一章 过渡元素	1
第一单元 过渡元素概述 络合物	2
第二单元 铁和铜	11
第三单元 炼铁、炼钢和铜精炼	25
第四单元 本章实验习题	29
本章小结	34
自查自测题(A组)	35
自查自测题(B组)	42
金属元素小结	50
金属元素及其化合物自查自测题	65
第二章 烃	77
第一单元 碳原子结构特征、同分异构体及命名	79
第二单元 甲烷、乙烯、乙炔的性质和制法,同系物及通式	99
第三单元 芳香烃	114
第四单元 石油和煤的炼制	122
本章小结	125
自查自测题(A组)	129
自查自测题(B组)	133
第三章 烃的衍生物	138
第一单元 卤代烃	139

第二单元 醇、酚	145
第三单元 醛、酮	163
第四单元 乙酸、羧酸、酯、油脂	172
第五单元 硝基化合物、胺、酰胺	183
第六单元 有机计算	186
本章小结	197
自查自测题(A组)	204
自查自测题(B组)	210
第四章 糖类 蛋白质	217
第一单元 糖类	218
第二单元 蛋白质	224
第三单元 合成有机高分子化合物简介	231
本章小结	237
有机化学自查自测题(A组)	240
有机化学自查自测题(B组)	248
综合练习一	255
综合练习二	267
练习题参考答案	282

第一章 过渡元素

本章是按元素周期表系统学习元素知识的最后一章。在学习了主族元素及其化合物的知识之后，学习外围电子层排布出现 d 电子的过渡元素，将有助于比较全面、深入理解元素性质和原子结构以及元素在周期表中位置的密切关系，从而达到知识的系统化和综合提高。过渡元素的单质（尤其是铁和铜）、由它们组成的合金（铁合金、钛合金等）及其重要化合物（如络合物等）对国防及国民经济的发展极为重要。

学习本章知识时，应该注意联系前面学过的有关理论及元素化合物知识。例如，学习过渡元素时应联系周期表和原子核外电子排布认识“过渡”的含义；在学习络合物知识时应加深对配位键和电离平衡理论的理解与应用；在学习铁、铜的知识中熟练掌握氧化-还原反应的概念实质和规律，深化对电解知识的理解，并注意与主族金属元素性质的比较。

本章是高中化学无机化学部分及金属元素的最后一章，因此在全章学习之后，有必要对金属元素及其化合物的知识进行单元小结与复习、练习。

本章学习要点

知识部分：

1. 了解过渡元素的结构特点和通性。
2. 认识络合物的概念和组成。
3. 熟悉铁、铜的原子结构，掌握铁、铜及其重要化合

物的典型性质。

4. 掌握炼铁、炼钢、精炼铜的主要化学原理。

技能部分：

1. 熟练掌握无机鉴别、鉴定、混合物分离等实验习题的方案设计、操作和分析方法。

2. 提高无机综合计算能力，对于确定物质组成及混合物含量计算的习题，要有明晰的解题思路和简捷的计算技巧。

3. 进一步熟练无机化学方程式和离子方程式的书写。

学习方法建议：

1. 学习中要以结构理论为主线，元素周期表为工具，典型元素(铁、铜)为代表，掌握有关物质知识的内在联系和本质规律。把握“性质——存在——制法(冶炼)——用途”这一相互依存、制约的整体，使知识具有系统性和规律性。

2. 重视实验，学会运用实验分析归纳得出结论，并探索反应规律。

3. 善于整理、归纳元素化合物性质的规律性。例如铁元素的价态变化关系、以金属活动性顺序和氧化-还原关系作主线的金属性质小结等等。

4. 适当练习，在练习中培养直觉思维能力，在自我变式及综合练习中发展思维的广阔性、辩证性和灵活性以及逻辑推理能力。

第一单元 过渡元素概述 络合物

一、学习指导

(一) 从周期表的位置认识“过渡”的含意

1. 元素周期表中的第Ⅷ族和全部副族元素，共63种元素，习惯上称过渡元素，它们分属第四到第七的长周期，即位于表中的 d 区和 f 区。

2. “过渡”的含意：周期表上左侧是活泼的金属元素，右侧是活泼的非金属元素，这十个纵行的元素起了由活泼的金属元素向活泼的非金属元素缓慢过渡的桥梁作用，因此称为过渡元素。例如第四周期钾、钙之后的ⅢB族元素钪也是比较活泼的金属元素。从左到右金属活泼性缓慢减弱，到ⅡB族元素Zn，其氧化物及对应水化物具有两性。而经过这十种元素之后的ⅢA族元素镓就是具有两性的金属元素，充分体现了缓慢“过渡”的过程。

3. 必须熟悉第四周期过渡元素在周期表中的族序数及电子层排布情况，尤其是26号铁和29号铜。

(二) 从能级高低情况认识过渡元素的电子层构型及其通性

由于发生能级交错： $E_{ns} < E_{(n-1)d}$ 和 $E_{ns} < E_{(n-2)f}$ ，过渡元素原子的最后一个电子大多填充在次外层的 d 轨道（镧系、锕系元素的原子，增加的电子主要填充在倒数第三层的 f 轨道上）。因此 d 区过渡元素原子的外围电子层排布为 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ 。这样，过渡元素原子的最外层都只有1—2个电子，也导致它们具有与主族金属元素不同的一些通性。

1. 过渡元素都是金属。它们原子的最外层电子数不超过2个，化学反应中容易失去电子，表现为金属性。原子间也容易形成金属键，固态时呈金属晶体，因此通常把它们称为过渡金属。

过渡金属的原子半径往往小于同周期主族金属元素的原子

子半径。晶体内的金属键较强，因此过渡金属具有共同的物理性质：有较大的比重，较高的熔沸点，较高的硬度，较好的延展性和机械加工性能，较好的导电、导热性能和耐腐蚀性能，并且可以组成具有多种特性的合金。

2. 过渡元素常有多种可变化价。由于过渡元素原子最外层 ns 电子和次外层 $(n-1)d$ 电子的能量差别不大，在形成化合物时都有可能参与成键，因此过渡元素往往有可变化价。从ⅢB—ⅦB各种元素的最高正价也和它们的族序数即外围电子数相同，故此过渡元素的外围电子层排布也是它们的特征电子构型，或价电子构型。

3. 过渡元素的化合物或水合离子往往带有颜色。过渡元素的离子往往有未成对的 d 电子，能量较高，只要吸收可见光就可以使它们激发，从而呈现出相应的互补色。因此过渡元素的化合物或水合离子大多具有特征的颜色。如：

水合离子	Fe^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{3+}	MnO_4^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
颜色	淡绿	桃红	蓝	淡粉红	绿	紫红	橙黄

主族元素的离子中往往没有未成对电子(电子层结构是饱和的)。所以它们的化合物或水合离子是无色的。

4. 过渡元素容易形成络合物

(三) 有关络合物的初步认识

1. 络合物——含有络离子的化合物

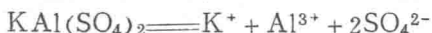
〔补充实验1-1〕络合物与复盐的区别

向两支试管中各加 2 毫升明矾溶液，然后取第一支试管

做焰色反应(隔钴玻璃片)观察到焰色为浅紫色,再滴入苛性钠溶液,可观察到有白色胶状沉淀生成。往第二支试管中滴入氯化钡溶液则有白色沉淀生成。

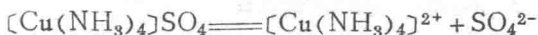
另取盛有硫酸铜溶液的试管,逐滴滴加浓氨水,先有蓝色絮状沉淀,氨水过量后,沉淀消失,得到深蓝色溶液。将其分成两份,向其中一滴入氯化钡溶液,有白色沉淀生成;向另一份中滴入少量苛性钠溶液,深蓝色溶液不发生变化,没有蓝色氢氧化铜沉淀生成。

由上述实验结果可知,络合物不同于复盐。复盐如明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)尽管组成比一般盐类复杂。但是,在复盐中不存在复杂离子,复盐在水溶液中全部电离成简单离子而且不可逆,不存在电离平衡。例如明矾溶于水:



因此在上述实验中可一一检出这些离子。

上述第二组实验说明,当硫酸铜与氨水反应生成硫酸铜氨络合物后,用特征离子反应不能检出铜离子(Cu^{2+}),说明在络合物中存在复杂离子,而络合物在水溶液中的电离是分步的,先电离出复杂离子——络离子,而络离子是难电离的复杂离子,它的进一步电离是可逆的,而且存在电离平衡。如硫酸铜氨在水溶液中:



因此在第二组实验中只能检出作为外界的简单离子(SO_4^{2-}),而 Cu^{2+} 在溶液中浓度很小,不能生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。

络离子可以是由一种离子跟一种分子形成。如:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 四氨合铜(Ⅱ)络离子, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 四水合铜(Ⅱ)络离子, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 二氨合银络离子等等。也可以是由一种离子跟另一种离子形成。如: $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 六氟合铝(Ⅲ)酸根离子, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 六氰合铁(Ⅱ)酸根离子, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 六氰合铁(Ⅲ)酸根离子等等。

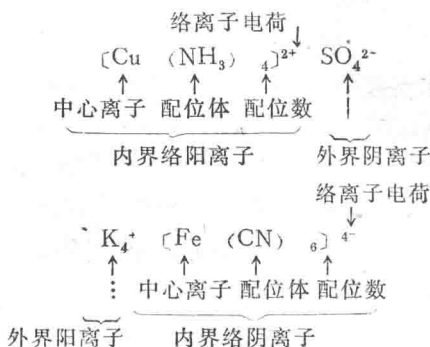
2. 形成络合物的条件

络合物是含有复杂离子——络离子的化合物。因此在学习中一定要从络离子的形成条件来认识络合物的形成。

(1) 由具有能量相近的空轨道的金属阳离子作为中心离子(而过渡金属的阳离子 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等往往具有空轨道能作为中心离子而形成络合物)。

(2) 含有孤对电子的分子 NH_3 、 H_2O 或阴离子 F^- 、 Cl^- 、 CN^- 、 SCN^- ……(这些微粒中的 N、O、C、S 原子和 F^- 、 Cl^- 都有孤对电子), 它们与上述中心离子相遇, 能以配位键结合在一起构成络离子。络离子和外界阴(或阳)离子以离子键结合为络合物。

3. 络合物的组成可以小结如下:



*1. 络离子的电荷等于中心离子电荷与配位体电荷的代数和。例如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 络离子中的中心离子为 Fe^{2+} ，而配位体是 CN^- ，所以络离子电荷： $+2 + [(-1) \times 6] = -4$

*2. 络合物的命名，按化学式顺序从后往前，先阴离子后阳离子，必须标明络合物的特征部分，即络离子的名称。

(1) 先配位体个数(用一、二、三、四……表示)，后配位体名称(含有不同配位体则先离子后分子)。

(2) 中心离子名称及化合价(用I、II、III……表示)。

(3) 配位体与中心离子间用介词“合”字相连，表示它们之间以配位键结合。

下表列出一些常见络合物名称

化 学 式	名 称	简称(俗称)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	硫酸四氨合铜(II)	硫酸铜氨
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	氢氧化二氨合银(I)	氢氧化银氨
$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	六氟合铝(III)酸钠	冰晶石
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(II)酸钾	亚铁氰化钾(黄血盐)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	六氰合铁(III)酸钾	铁氰化钾(赤血盐)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	二氯化一氯五氨合钴III	

*4 络合物在水溶液里的电离平衡

(1) 络合物溶于水时，首先完全电离为外界和内界两种离子。例如： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 。因此向硫酸铜氨溶液中滴加氯化钡，立即生成白色 BaSO_4 沉

淀，而溶液的深蓝色不变，转化为氯化铜氨溶液。

(2) 络离子在水溶液中难以电离，存在电离平衡。例如： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ ，因此向铜氨溶液中加少量苛性钠溶液，不出蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，说明 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子有一定的稳定性。同理若向银氨溶液中滴加少量氯化钠溶液，也不会产生白色氯化银沉淀，说明 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子的稳定性。

〔补充实验1-2〕 向盛有2毫升铜氨溶液的试管中滴加硫化钠溶液，立即产生黑色 CuS 沉淀，溶液深蓝色消褪；向盛有硝酸银溶液试管中滴加浓氨水至过量，得无色溶液即银氨溶液，将其分成两份，其中之一滴入少量氯化钠溶液，没有白色沉淀生成；另一份中滴入少量碘化钠溶液，立即有黄色 AgI 沉淀生成。

这是因为生成的 CuS 、 AgI 更难溶解、更难电离，破坏了铜氨络离子和银氨络离子的电离平衡，使平衡向电离方向移动。

不同络离子电离程度大小不同，一般说来，含氰络离子的电离程度小，因此在电镀工艺中，常用氰化物作络合剂，以便于在电镀中控制金属离子浓度及放电速度，以保证电镀质量。

例题与分析

某化合物组成为 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ，(1)向此0.2摩尔/升溶液100毫升中加入过量 AgNO_3 溶液，生成2.87克沉淀；(2)向此化合物溶液中加入少量苛性钠溶液，并不生成沉淀也不放出氨气。写出此化合物的化学式。

分析 根据实验(2)可知该化合物中含有难电离的复杂

离子(遇碱不出 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀也不放 NH_3 气),是络合物。其内界离子由 Co^{3+} 离子和 NH_3 组成,至于是否还有 Cl^- 作配位体,则需根据实验(1)的结果进行定量计算。

解 溶液中化合物的量: $0.2 \times 0.1 = 0.02$ 摩尔

生成 AgCl 沉淀的量: $\frac{2.87(\text{克})}{143.5(\text{克/摩})} = 0.02$ 摩尔

所以该化合物中只有 1 个 Cl^- 是外界离子(能被沉淀,有 2 个 Cl^- 作为内界配位体(不能被 Ag^+ 沉淀)。

则该化合物的化学式: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

二、单元练习

1. 过渡元素位于元素周期表中的哪些部分? 它们的电子层排布有哪些共同特征?

2. 可以从哪些方面说明过渡元素都是金属元素? 它们多数有哪些共同的物理性质?

3. “某元素原子的最外层电子排布是 ns^2 , 说明这元素一定是IIA族的金属元素。”这句话是否正确? 为什么?

4. 在第四周期的元素中, 哪些元素原子的次外层电子是饱和的? 写出其元素名称、符号及第三、四层的电子排布式。

5. CrCl_3 能与 NH_3 形成络合物, 已知铬离子的配位数为 6; 若在该络合物溶液中加入过量的 AgNO_3 溶液, 可沉淀出其组成中含氯量的 $\frac{2}{3}$ 。写出该络合物的化学式, 并分析该

络合物的组成及化学键。

6. 填表:

化 学 式	名 称	中心 离子	配 位 体	配 位 数	络 离 子	外界
					$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	SO_4^{2-}
		Fe^{3+}	SCN^-	4		K^+
	六氟合 铝酸钠					
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$						
					$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	K^+
	氯化二氯 四氨合钴 (Ⅲ)					

7. 在下列括号内填写物质化学式，在虚线处写出反应的离子方程式

(1) 蓝色溶液(CuSO_4)

+ NaOH后过滤 ↓ ① _____

蓝色沉淀(a)

+ 氨水 ↓ ② _____

深蓝色溶液(b)

+ Na_2S 后过滤 ↓ ③ _____

黑色沉淀(c)

(2) 无色溶液(AgNO_3)

+ NaCl后过滤 ↓ ④ _____

白色沉淀(d)

+ 氨水 ↓ ⑤ _____

无色溶液(e)

+ NaI后过滤 ↓ (6)

黄色沉淀(f)

8. 已知元素A、B的外围电子排布分别是 $3d^6 4s^2$ 和 $4d^{10} 5s^1$ 。试回答:

(1) 指出它们分别在周期表中的位置及名称符号。

(2) 写出它们形成的阳离子的外层电子排布。

* (3) 指出其水合阳离子是否有颜色? 为什么?

第二单元 铁和铜

一、学习指导

(一) 铁、铜的原子结构和性质

1. 铁是第四周期Ⅷ族元素, 铜是第四周期IB族元素。它们都是极为重要的过渡元素。

2. 铁原子的外围电子层排布是 $3d^6 4s^2$, 在化学反应中容易失去最外层的2个4s电子, 显示+2价, 也能再失去一个3d电子, 使3d轨道为半充满的稳定结构而显示+3价。比较起来+3价的铁比+2价的铁稳定, 因此亚铁化合物容易因被氧化而转变为铁的最高价态。

铜原子的外围电子层排布为 $3d^{10} 4s^1$ 。铜和同周期IA族的钾相比较, 电子层数和最外层电子数都相同, 次外层电子排布不同。铜是全充满18个电子, 钾是8个电子, 铜的核电荷数多, 原子半径小, 核对外层电子引力大, 失电子能力远不如钾, 因此铜是不活泼金属。

3. 铁和铜都有可变化合价, 铁是+2、+3价, 铜是+1、