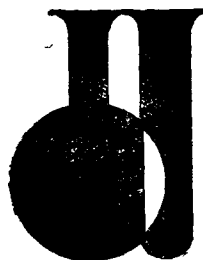


大学 化学教材中的问题 与讨论

蒋先明 章诚真 编译

汤望士 校

湖南科学技术出版社



蒋先明 编译
覃诚真
汤望士 校

大学化学教材中的 问题与讨论

湖南科学技术出版社

大学化学教材中的问题与讨论

蒋先明 覃诚真 编译

汤望士 校

责任编辑：罗盛祖

•

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行

益阳湘中印刷厂印刷

•

1984年9月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：7.875

字数：169,000 印数：1—5,200

统一书号：13204·104 定价：1.10元

编译者的话

衡量一本教材质量高低的首要标志是其概念、公式、定理等叙述的准确性与完整性。目前国内外新出版的大学化学教材，不仅在装潢、编排等方面已经焕然一新，而且在内容上也作了很大的更新。但是也应该看到，某些教材的作者们尚未完全注意到近十多年来科学家们已用自己的科研成果，对某些内容作了修正、补充和发展。这种情况无疑不利于教学质量的提高与科学技术的发展。

著名的《美国化学教育杂志》(J.Chem.Educ)的编、作者们对于上述问题十分重视。从1955年起，在该刊上开辟了有关专栏(Textbook Errors)，国际化学界的著名学者、科学家等都在此栏内发表了他们在研究工作中的独到见解。到目前为止，已经发表了140余篇重要论文，为修正更新大学化学教材中的某些问题提供了依据。

结合国内情况，我们从中选择、编译了55个带有普遍性的问题汇成本书出版。我们对于这些问题的看法是有倾向性的，但我们并不认为这些问题都已成定论。有些问题还可继续商榷、争鸣。我们仅希望国内大专院校教科书的作者们，在写作中能注意这些问题；广大教师在讲授这些问题时能根据科学技术的发展准确地表述这些问题；广大学生在学习这些问题时，启迪思想、发扬钻研精神。

书中的化学名词和术语按《英汉化学化工词汇》和有关科技词典译出，少数词汇附有原文以便查找。对于原著印刷

中的错误，我们作了更正。书中所用符号一律忠实于原著，编者未作统一规定。

本书在编译过程中，曾得到中国科学院学部委员、复旦大学顾翼东教授、天津科学技术进修学院王祖陶副教授的支持与鼓励，在此深表感谢！

由于我们的水平有限，错漏之处在所难免，敬希读者指正。

编译者

1983年12月

目 录

一、无机化学部分

1. 氯酸钾的热分解是怎样的? (1)
2. 纯过氧化氢的物理性质如何? (2)
3. 一氧化氮二聚物是蓝色矩形分子吗? (5)
4. 氯化铯晶体属于何种晶格类型? (11)
5. 晶格能方程式中的马德隆
(Madelung) 常数应取什么值? (12)
6. 金属元素的理化性质和键合作用是怎样的? (18)
7. 水的三相点平衡温度是多少? (22)
8. CaCO_3 体系的组分数是多少? (24)
9. 冰点, 三相点的含义及
其与相平衡的关系如何? (25)
10. 一定要非挥发性的溶质才能使冰点降低吗? (31)
11. 热, 应如何定义呢? (32)
12. 如何正确地比较络合物的稳定常数? (40)
13. 歧化反应的电池电动势有何特点? (41)
14. 如何确定氧化还原滴定中等当点的电位? (42)
15. 核 β 衰变方程式应怎样书写? (46)

二、有机化学及生物化学部分

1. 环丙烷的卤化作用及其烯烃性质的真实
情况如何? (56)
2. 如何准确地介绍霍夫曼(Hofman)消除反应? (64)

3. 硼氢化钠还原作用的情况如何?(66)
4. 什么样的反应介质有利于
 烯烃的高锰酸钾羟基化作用?(69)
5. 重氮盐偶联作用的情况是怎样的?(71)
6. 邻一硝基苯甲醛能产生安息香缩合作用吗?(75)
7. 伯醇和仲醇能使拜依耳(Baeyer)
 试剂褪色吗?(78)
8. 苯磺酰氯和叔胺不起反应吗?(83)
9. 兴斯堡方法鉴定伯胺是否有局限性?(96)
10. 酚类不能直接与有机酸进行酯化反应吗?.....(99)
11. 斐林(Fehling)试剂和本尼迪(Benedict)试剂
 能作为区别醛酮的标准试剂吗?(101)
12. 蔗糖的转化和果糖的结构是怎样的?(103)
13. 直链和支链淀粉哪一种是水溶性的?(107)
14. D-葡萄糖对硼酸溶液导电性的影响能作为D-
 葡萄糖分子中C₁上构型的证据吗?(110)
15. 影响羧酸酸性强度的因素有哪些?(115)
16. 正烷基苯分子中侧链上的卤代情况如何?(120)
17. 如何说明霍夫曼规则?(123)
18. 芳香族化合物碘代
 反应的历程已经确定了吗?(125)
19. 片呐喹重排中的立体化学过程如何?(126)
20. 烯烃被臭氧分解的情况如何? 有何用途?(131)
21. LiAlH₄和NaBH₄还原 α , β -不饱和羰基
 化合物的能力如何?(136)
22. 再谈怎样解释羧酸酸性的强度?(145)
23. 吡啶的异构体数目有多少?(150)

24. 吡啶可能异构体的数目到底有多少?	(156)
----------------------------	-------

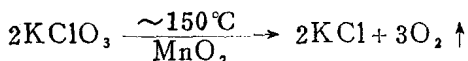
三、物理化学和结构化学部分

1. 如何定义化学反应的速率?	(175)
2. 等温吸附的反应速率达到 最大值的条件是什么?	(184)
3. 玻璃电极反应的机理是怎样的? [9]	(187)
4. 低压下单分子气体反应 的速率方程是怎样的?	(190)
5. 如何正确地表示活化络合物反应速度 理论中的标准态与因次?	(193)
6. 如何确定热化学的标准状态和活化参数?	(198)
7. 有必要规定元素单质的生成焓为零吗?	(204)
8. 如何合理地导出碰撞理论的速率公式?	(205)
9. 怎样正确定义标准电动势?	(210)
10. 如何正确地定义标准态?	(222)
11. 与磁矩有关的 $\mu_{\text{有效}}$ 的意义怎样?	(224)
12. 泡里(Pauli)原理和氮原子 中的电子排斥作用的关系怎样?	(225)
13. 杜南(Donnan)平衡与渗透压的关系如何?	(230)
14. 晶体场稳定化能(CFSE)是怎样定义的?	(234)
15. $^{16}\text{O}_2$ 的核转动量子数为偶数的 转动能级存在吗?	(235)
16. 氢原子核外电子上存在着与静 电引力平衡的离心力吗?	(237)

一、无机化学部分

1. 氯酸钾的热分解是怎样的？

几乎每一本无机化学教科书都说：当加热氯酸钾至400℃时，便分解释放出氧气和生成氯化钾。由于在比较低的温度下反应的速度非常慢，因此通常加入少量催化剂，使反应在150℃左右能以适当的速度进行，并以下列反应方程式表示：



但是，事实并非完全如此。在此，我们且不考虑高氯酸钾的生成（因为它不稳定，在反应过程中最终会分解）。可是这样的事实是不能忽视的：氯酸钾在催化剂的作用下，受热分解在生成氧气的同时，还有氯及二氧化氯等气体的生成^[1]。

为了进一步证实这个问题，Bostrup等人进行了如下的实验：当坩埚内纯的氯酸钾在本生(Bunsen)灯上加热时，只有少量（不超过0.2%）的氯酸钾分解转变为氯化钾；当加入四价锰的氧化物或三价铁的氧化物作催化剂时，就有含氯的气体生成。Bostrup等人的实验表明：在产生的气体中，可能有3%是氯气或四价氯的氧化物。

假设氯酸钾热分解产生的氧气中大部分杂质是Cl₂，我们可以用下列两种方法来测定其中氯气的含量：

(1) 将含有杂质的氧气通过KI的水溶液，并用标准的硫

代硫酸盐溶液滴定游离出来的碘。

(2) 将含有杂质的氧气通过含有硝酸银的稀硝酸溶液时,生成 AgCl 的量可以与标准盐酸跟硝酸银作用生成 AgCl 的浊度进行比较来估计氯的含量。读者如有兴趣,关于氯酸钾催化分解的问题还可参看Wiederholt的文章[J. Chem. Educ, 60, 431(1983)]。

[本文主要参考资料: O. Bostrup, K. Demondt, and K. O. Hansen, J. Chem. Educ, 39, 573(1962)]

2. 纯过氧化氢的物理性质如何?

尽管长期静置的纯过氧化氢的性状与一般文献的记载有明显的矛盾,但是一些化学教科书仍然将过氧化氢描述为“苍蓝色的浆状液体,冰点是 -0.89°C ”。事实证明这种看法是不妥当的。

过氧化氢的颜色问题

液体过氧化氢类似于水,对于可见光是透明的。我们知道:很深的清水象海水一样,仅让太阳光的蓝—绿色部分通过。这是由于在红外区水分子有非常强而宽的振动吸收带。它们的倍频和组合频几乎都进入红区。因此,在深水层时,水分子吸收的光是可见光中红色的那一部分。由于过氧化氢的红外光谱行为很类似于水,因此,从水分子的近红外光谱资料中可以得到过氧化氢的有关信息^[2]。

可是,在光谱的另一端,情况就大不一样了。在紫外区以致远到 190nm (或者 $1900\text{\AA}$)时,水都是透明的。而过氧化氢在可见光的范围内(大约 420nm)就开始吸收光^[3]。从过氧化氢吸收光谱边缘的斜度,可以预料深层的过氧化氢将会

出现淡黄色。实际上，我们观察装在烧瓶或酸瓶中的过氧化氢溶液，不管它的浓度如何，都没有发现有特殊的颜色。

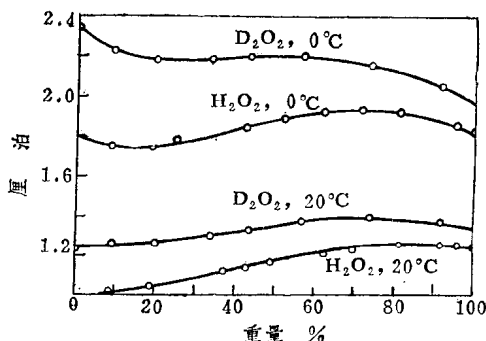
上面所说的“苍蓝色”是来源于最初对太阳光通过过氧化氢液柱反射的Rayleigh散射现象所观察到的结果^[4]。这种现象可能是由于痕迹量的杂质催化分解过氧化氢而产生微量氧气泡的结果。

过氧化氢是浆状液体吗？

远在50年前，Maass和Hatcher^[5]在他们最早的研究工作中已经证明，纯的过氧化氢其粘度并不比水大很多，它们的等温图就证明了这点^[6]。说过氧化氢是高粘稠液体的错误意见是根据Thenard^[7]（他是过氧化氢的发明者）描述纯的过氧化氢液体有很大的密度而推断出来的。当Thenard成功地制得非常浓的过氧化氢（按重量，超过95%）时，他写道：^[8]“过氧化氢比水稠。为了说明问题，可将它滴入水中。结果，尽管过氧化氢很易溶解，但它仍象糖浆一样，穿过水层”。但是这样的对比是欠妥的。事实上，人们所看到滴下的过氧化氢穿过水层的原因，并不是因为它有较大的粘度，而是由于它有较高密度的缘故（密度约比水高40%）。在普通的温度下，过氧化氢的折射率为1.4067，而水是1.3325。

浓的过氧化氢有较强的过冷倾向，在过冷情况下，它变得非常粘稠，这是对的。例如，Cooper和Watkinson^[9]已报导，86%的过氧化氢溶液过冷至-40℃时，粘度为7厘泊，也就是 $7\text{mN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。其他液体若过冷至同一程度时，也发现粘度出现类似的增加。但是在通常的情况下纯过氧化氢的流动性几乎象水一样。另外，值得注意的是，如图所示，在0℃时，含同位素氘的过氧化物（ D_2O_2 ），其粘度比重水

(D_2O) 小。



图：过氧化氢和水混合液的粘度。为了便于比较，图中还标出了氘化合物的粘度。

过氧化氢的熔点问题

测定纯过氧化氢真正的熔点是一个很艰巨的任务。因为从样品中除去残存的微量水份需要非常细心^[10]，困难就在于 H_2O_2 混合物中的结晶水合物 ($H_2O_2 \cdot H_2O$) 在熔化时会催化 H_2O_2 分解。前面提到的过氧化氢的熔点 ($-0.89^\circ C$) 是 1928 年测得的数据^[12]。从那时以来，经过多次反研究确定：它的熔点非常低，约为 $-\frac{1}{2}$ 度。现在为人们公认的数据

是根据热力学第三定律为测定熵而设计的低温绝热量热法测量出来的^[13]。现已报导过氧化氢最高的纯度是 99.98%，这可从三个物理标准来进行判断：(a) 熔化温度随着样品熔化区域而改变的情况；(b) 晶体在预熔范围内的过热现象；(c) 低共熔混合物停止产生的范围。将过氧化氢外推至 100% 的纯度，得到三相点是 272.74 K ($-0.42^\circ C$)，修正压力的影响后 ($dp/dt = 0.007^\circ atm^{-1}$)，得纯过氧化氢的熔

点是 -0.41°C 。

〔本文主要参考资料：Paul. A. Giguere, J. Chem. Educ, 51, 470(1974)。〕

3. 一氧化氮二聚物是蓝色矩形分子吗？

化学工作者都知道，一氧化氮是双原子、无色、奇电子的分子。凝聚相的一氧化氮是以二聚物 (N_2O_2) 的形式存在的。知道一氧化氮是二聚物的化学工作者中，其中包括著名的学者。他们都相信液体和固体的一氧化氮是蓝色的，其分子构型有如图 1 所示的矩形结构。很早以前也报导过液态和固态的一氧化氮是无色的（以及蓝色或者黄-绿色等）。1961 年用 X-射线分析法证实一氧化氮二聚体分子是如图 2 所示的顺式二聚物结构，振动光谱支持了这种看法。下面就讨论一氧化氮的颜色与结构问题，首先从颜色开始。

一氧化氮是 19 世纪中叶能液化的所谓“永久性”气体之一。在 1869 年，经过 Andrews 证明临界温度的重要性之后，第一个大规模液化“永久性”气体的设备于 1883 年在 Cracow 由化学教授 Olszewski 和物理教授 Wroblewski [14] 共同建立起来了，并且应用于氧和一氧化氮的液化，得到的一氧化氮液体是无色的。由于在液态一氧化氮中含有三氧化二氮 N_2O_3 ，因而使液体产生了淡绿色 [15]。

后来 Dewar, Whytlaw-Gray 等人 [16] 报导说，经过反复分馏之后，纯一氧化氮的液体或固体的颜色比液氧暗而且蓝。关于纯液态或固态一氧化氮是蓝色二聚物的说法得到了 Johnston, Giauque [17] 和 Vodar [18] 等人的支持。在 1937 年 Vodar 测定了液态一氧化氮的可见光谱，他并不认

为固态和液态一氧化氮呈现的蓝色是由于 N_2O_3 存在而引起的。后来Bemstein、Herzberg^[19]以及Mayence^[20]证实了Voder所测定的光谱。其他化学家也把一氧化氮描写为淡草绿色的液体^[21]。

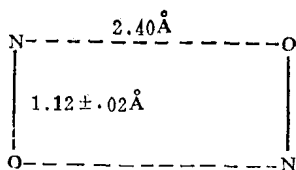


图1 矩形结构, C_{2h}

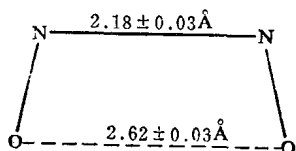
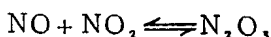


图2 顺式——二聚物结构, C_{2v}

可是,很多作者发现凝聚态的纯一氧化氮是无色的。持这种看法的有Ramsay和Travers以及许多近代化学工作者^[22],其中包括了动力学家^[23]和光谱学家^[24]。

问题就在于, N_2O_3 具有很深的蓝色并且很难除去。 N_2O_3 是很易形成的,因为NO与吸附在容器或干燥剂中的氧作用后

生成 NO_2 , NO_2 又与NO作用生成了 N_2O_3 :



此外,在室温下被压缩的或者液态的 N_2O_2 还会慢慢发生岐化作用^[25]产生 N_2O_3 :



由于这个离解平衡的存在,所以氮的三氧化物不易用分馏方法从二氧化物中除去。可是,在液氧的温度下用分步蒸发的方法可以得到无色的二氧化物(N_2O_2),并且在液态氮的温度下能将它收集起来^[26, 27]。

在近代文献中,扩散错误影响最大的是1929年Johnston和Giauque的文章^[17]。Johnston等人在他们的文章中记载

了一氧化氮的标准性质（包括熔点和沸点），并且论述了制备高纯度样品的注意事项。他们还强调液态和固态一氧化氮的蓝色是它自身所固有的，为了说明问题，现将Johnston等人文章中有关内容摘录如下^[17]：

“大家公认：液态和固态一氧化氮的某些物理特性是受杂质影响的，关于这方面已经有不少报导：Adwentowski认为当一氧化氮液体处在薄层时是无色的，而处在厚层则是淡蓝色的，并认为这种蓝色是由于三氧化二氮杂质存在引起的。Henglein和Kruger认为一氧化氮液体是苍蓝色的，它类似于液氧。几乎所有的作者都把固态一氧化氮看作是‘雪白’的，毫无问题，这种意见在参考书中被接受下来了。我们曾处理了大量高纯度固态和液态一氧化氮，并将它与液氧的性质进行比较，发现液态一氧化氮是蓝色，颜色较暗，但比液氧的蓝色亮得多，因为在对氧的研究过程中，是把液氧置于曾经用来收集过一氧化氮同一的收集瓶中进行观察比较的。如果这种蓝色是由于微量杂质存在影响的话，则在纯化的过程中，便会观察到颜色强度明显地变化，可是在我们的实验中并没有观察到这种变化。固态一氧化氮的外形依赖于我们冰冻它的方法。例如，如果将一氧化氮的固体作为一种升华产物收集在收集管的壁上，则它就具有白霜的外形，这就是文献上所说的‘雪白’固体。但是，如果把同样的升华物温热至熔点，它便转变为亮蓝色的冰，若冰冻的是液态的NO，则产生亮蓝色的冰，其颜色的深浅和强度都类似于液态NO。如果在玻璃球中装满这种亮蓝色的NO固体，然后将它突然浸泡在液态空气中，则一氧化氮固体上就会出现无数的裂纹，而这些裂纹使得固体呈现白色但不透明，在碎裂不完全的地方仍然残留着颜色浓淡和强度都改变了的蓝色斑

点。进一步研究使我们相信，在某种冰冻的条件下，得到白色外貌的固体，纯粹是由于物质在整个聚集过程中形成的结晶状态而引起的纯表面效应。固态NO真实的颜色是蓝色的。因此，液态和固态的一氧化氮两者都是蓝色的。”

可是，最近发现纯液态NO处在可见光区到近红外光区是透明的^[27]。早期研究工作者观察到NO吸收长波的情况与微量 N_2O_3 对光的吸收是一致的^[28]。如图3所示（注意，对 N_2O_3 降低了标度）。图3表明了 N_2O_3 的电子吸收在可见光区有一个窗口。这个窗口位于紫外强吸收和近红外区弱吸收带之间。按照CNDO-Cl的计算^[27]，紫外吸收是由于被束缚得最不牢固的电子（也就是在弱NN-键中的 $p\sigma$ 电子和在氧和氮中的孤对电子）激发到 $NN\sigma^*$ 轨道上，并且吸收长波也能激发这些电子进入能量最低的空 π^* 轨道。因此， N_2O_3 的低能带对应于 $n\rightarrow\pi^*$ 带，而这个带就是导致亚硝基化合物（C-nitroso Compound）^[29]和 N_2O_3 ^[27,28,30]产生蓝色的原因。由于双亚硝基化合物（di-nitroso Compound） N_2O_2 中的共轭作用，人们可以认为这个亚硝基带移向长波，超出了可见光区域。

如果可见光的窗口部分地被 N_2O_3 杂质所封锁的话，那么吸收长波的区域便进入眼睛非常敏感的区域（眼睛最敏感的可见光是波长为540nm的绿色光）。于是就产生了颜色，这是NO中混有少量杂质 N_2O_3 而产生蓝色的原因。

图1所表示的固体 N_2O_2 矩形结构是1953年Dulmage, Meyers和Lipscomb^[31]用X-射线法研究的结果。由这个结果并不能区分氮和氧，即不能区别二聚体中NO基是平行的还是反平行的。但是，这个资料恰好与梯形结构相适应，在这个结构中，如果两长边平均值是 $2.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ，则他们

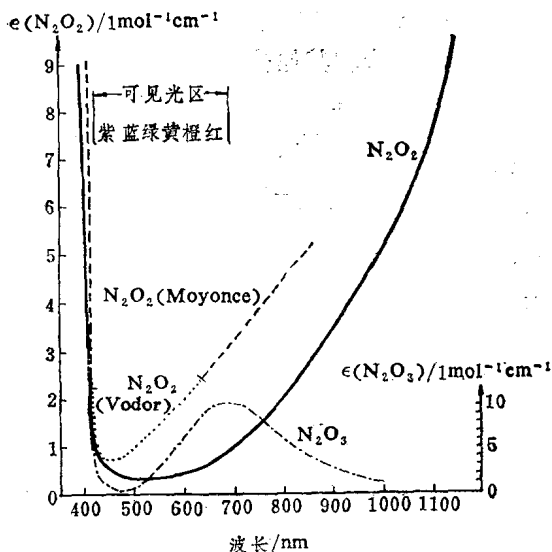


图 8, -160°C , 液态 N_2O_2 的可见和近红外光谱

为便于比较, 图中还绘有早期的测定结果以及液态 N_2O_3 的光谱 (注意: N_2O_3 的标度值划在图的右边, 其标度被缩小了)。图中的纵座标表示 N_2O_2 和 N_2O_3 的摩尔吸收系数。

之差可达到 $0.5 \text{ \AA}$ 。因此, 这个资料也与上述 NN-键合的结构相符合。1953 年有些作者很轻率地赞成具有中心对称结构, 因为每摩尔分子残留熵是 $1.50 \pm 0.20 e.u.^{[17]}$ 。这就意味着在固体时是完全无规则的, 这正如他们的 Fourier 投影峰一样。为了支持矩形结构, 他们低估了红外和拉曼光谱对于非中心对称分子 (在液体和固体中) 的证据。并且他们认为, 从二聚体中的 NO 基团弱的偶合作用来看, 则红外和 Raman^[32, 20] 谱带的一致性就可能是偶然的巧合了。长键